

А. А. ПОНОМАРЕВ

СИНТЕЗЫ И РЕАКЦИИ ФУРАНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

хм 71239



ИЗДАТЕЛЬСТВО САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1960

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	Стр. 3
-----------------------	-----------

Часть I

Химическая структура и свойства фурановых соединений

1. Реакции двойных связей цикла	8
2. Реакции замещения при атомах углерода цикла	14
3. Реакции ядерного кислорода и раскрытие цикла	19
4. Исследование фурановых веществ физическими методами	24
5. Номенклатура фурановых соединений	31

Часть II

Синтезы

1. Получение фурановых веществ из природных продуктов	37
2. Конденсации фурановых альдегидов и кетонов	48
3. Реакции замещения при фурановом цикле	73
4. Каталитическое гидрирование и восстановление	85
5. Синтезы с помощью металлорганических соединений	121
6. Синтезы фурановых аминов и азометинов	132
7. Синтезы и реакции фурановых кислот	157
8. Диеновый синтез	167
9. Алкоксилирование и ацилоксилирование	171
10. Расщепление фуранового цикла	187
11. Некоторые реакции тетрагидрофурановых соединений	193
12. Полимеризация и поликонденсация	206

Часть III

Основные направления практического использования фурановых соединений

1. Непосредственное практическое применение фурановых веществ	221
2. Фурановые соединения как полупродукты в органическом синтезе	228
Предметный указатель	237

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние годы химия фурана развивалась весьма успешно и фурановые соединения стали играть заметную практическую роль и сами по себе, и как полупродукты в органическом синтезе, в том числе при получении высокополимеров и синтетических волокон.

Поскольку получение фурановых веществ опирается на столь широкую сырьевую базу, как многообразные пентозансодержащие материалы растительного происхождения, являющиеся к тому же массовыми малоценными отходами сельскохозяйственного производства, лесной и лесохимической промышленности, развитие этой области химии и химической промышленности приобрело ныне значение крупной народно-хозяйственной проблемы. Все это нашло свое отражение в трудах и решениях созданного в 1955 г. при АН СССР Всесоюзного совещания по использованию пентозансодержащего сырья и состоявшейся в 1959 г. при Саратовском университете Первой Всесоюзной межвузовской конференции по химии фурановых соединений.*

Вместе с тем нельзя не признать, что отсутствие в отечественной литературе пособий по химии фурановых соединений является существенным недостатком и в известной мере затрудняет широкое распространение синтезов и исследований в этой области.

Предлагаемая вниманию читателей книга «Синтезы и реакции фурановых веществ» имеет в виду в какой-то мере восполнить этот пробел. Она имеет своей целью не только ввести читателя в круг общетеоретических вопросов химии фурана, но и служить практическим руководством для синтетических работ в этой области. Поэтому в книге значительное место уделено рассмотрению важнейших методов синтеза и реакциям разнообразных фурановых веществ и приводится около 200 примеров получения различных соединений, подавляющее большинство которых проверено практически в лаборатории кафедры органической химии Саратовского государственного университета.

Разумеется, эти примеры далеко не исчерпывают многообразные препаративные возможности в области химии фурана. Отчасти это восполняется появлением такого сборника синтезов, как «Синтезы гетероциклических соединений» ч. I и II под редакцией А. Л. Мнджояна.

В то же время мы старались облегчить читателю нахождение отсутствующих в книге других интересных синтезов помещением в тексте многих ссылок на оригинальную литературу.

В заключительной части книги нам хотелось дать общее представление о практическом значении фурановых соединений.

Мы сознаем, что данный труд не лишен недостатков. Поэтому автор будет признателен всем, кто сочтет возможным высказать ему свои замеча-

* См. тезисы докладов. Саратов, 1959.

ния и пожелания, которые позволят внести улучшения при переработке этого издания в будущем.

В заключение мне хотелось бы выразить свою благодарность всем сотрудникам кафедры органической химии, в том числе З. В. Тиль, М. Д. Липановой, И. А. Маркушиной, В. А. Седавкиной, А. Д. Пешехоновой, Л. В. Поповой и др., оказавшим мне существенную помощь в подборе многих прописей синтезов, помещенных в книге. Глава 12 «Полимеризация и конденсация» второй части книги написана мною в сотрудничестве с В. А. Седавкиной.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую признательность члену-корреспонденту АН СССР профессору А. П. Терентьеву за внимание, проявленное им к данному труду, ценные советы и замечания.

Профессор А. А. Пономарев.



ЧАСТЬ I

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

«К понятию о химическом строении привела историческая необходимость, а потом вызванное этим понятием развитие фактических знаний в органической химии достаточно показало правильность этого понятия. ...Залог развития науки лежит очевидно не в отказе от химического строения, а в его последовательном применении и развитии его, избегая при этом, конечно, натяжек и крайностей».

А. М. Бутлеров (1)

Первые сведения о синтетическом получении фурановых веществ появились ещё в начале XIX века, то есть на заре органической химии как самостоятельной науки.

Однако только со второй половины XIX столетия, со времени появления и упрочения структурной теории А. М. Бутлерова и установления на её основе химической структуры пятичленных гетероциклов, создались необходимые предпосылки для обособления химии фурановых соединений как производных одного из этих родоначальных циклов — фурана.

Исторически первым в ряду фурановых соединений, по-видимому, был синтез в 1818 г. пирослизевой кислоты (2) при пирогенетическом разложении слизевой кислоты. Образовавшийся при этом побочно жидкий продукт исследован не был, что отсрочило открытие фурана более чем на 50 лет. Затем следует случайное открытие фурфурола Доберейнером (3) в 1832 году, при попытке осуществить синтез муравьиной кислоты из крахмала и сахара действием серной кислоты и двуокиси марганца. Фурфурол был получен вновь в 1840 году при обработке овсяной муки серной кислотой, причем, в количествах, достаточных для исследований, и Стенхоуз (4) сумел определить его важнейшие свойства и вывести эмпирическую формулу.

К тому же времени (1845 г.) относится получение фурфурола из отрубей и появление сохранившегося до наших дней названия этого вещества — фурфурол (5), которое должно было выразить источник его получения и внешние признаки (*furfur* — отруби, *oleum* — масло). От этого названия впоследствии было выведено общепринятое ныне наименование основного гетероцикла (фурфуран, фуран) и всех его производных.

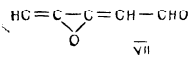
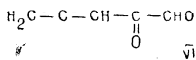
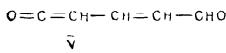
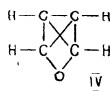
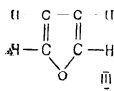
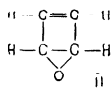
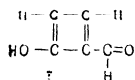
Опыты получения фурфурола из различных исходных материалов продолжались и другими авторами (6, 8); были синтезированы также впервые простые производные этого альдегида с аммиаком — фурфур-амид и фурфурин.

Наконец, в 1870 году пирослизевая кислота была вновь декарбоксилирована при пиролизе её бариевой соли, что привело к открытию фурана (7).

Несмотря на накопление значительного фактического материала, первая попытка установить химическое строение фурфурола была сделана только в 1869 году Лимприхтом (9), предложившим для него формулу I (см. ниже).

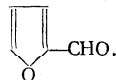
Хотя формула эта оказалась неправильной и была впоследствии отвергнута, сам по себе этот факт должен быть отмечен как результат успехов структурной теории А. М. Бутлерова, получившей к этому времени уже достаточно широкое распространение и признание химиков.

В 1877 г. появляются формулы фуранового цикла Байера (10), (II, III, IV), из которых сам автор полагал наиболее вероятной II. Три года спустя И. Канонников (11) из определений молекулярной рефракции установил наличие в молекуле фурфурола двух двойных связей, но рассматривал это как подтверждение формулы Лимприхта. Наконец, следует упомянуть, что Г. Шифф (12) предложил для фурфурола ещё три формулы, в которых последний трактовался или как алифатическое двунепредельное карбонильное соединение (V, VI), или как α -окись непредельного алифатического альдегида (VII); т. е. в этих формулах вообще отвергалась циклическая структура фуранового радикала.



Таким образом, к началу 80-х годов прошлого века вопрос о структуре фурановых соединений оставался ещё далеко не решенным. Ясность в этот вопрос была внесена благодаря исследованиям русских учёных А. Павлинова и Е. Вагнера (13), которые в появившейся в 1884 г. статье «К строению фурфурола» на основании изучения реакции взаимодействия фурфурола с диэтилцинком доказали, что в молекуле фурфурола отсутствует гидроксильная группа и что второй кислород в молекуле этого вещества, принадлежащий фурановому радикалу, имеет окисную природу. Исходя из этого, указанные авторы впервые установили действительное

строение фурфурола и отвечающую ему структурную формулу



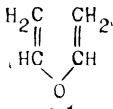
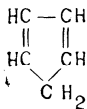
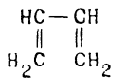
Тем самым была установлена и структура фуранового цикла, в настоящее время общепринятая.

Последующие работы, посвященные строению фурановых соединений (14—17), включая синтез фурана из янтарного альдегида (18), не оставляли сомнений в достоверности этой структуры, что, впрочем, нашло себе подтверждение в почти одновременном установлении аналогичных структурных формул и для других пятичленных гетероциклов (пиррол, тиофен).



Приведенная выше структура фуранового ядра включает следующие основные структурные элементы: 1) конъюгированную систему двух двойных связей, 2) эфирный атом кислорода, 3) наличие цикла, 4) атомы водорода, связанные с углеродными атомами ядра.

Этим определяются важнейшие химические функции фуранового ядра, у которого, следовательно, можно ожидать проявления свойств, присущих как диеновым алифатическим и алициклическим системам, так простым эфирам типа дивинилового, с которыми фурановый цикл имеет низкое структурное сходство.



Вместе с тем, несомненно, что в реальной молекуле фуранового вещества все эти структурные элементы ядра находятся в известном взаимодействии, что должно сказываться на характере соответствующих реакций; взаимное влияние должно иметь место и между ядром и замещающими группами. В действительности реакции фуранового ядра, как это будет показано ниже, обнаруживают в достаточно отчетливой степени указанную выше аналогию с диеновыми углеводородами и дивиниловым эфиром. В то же время химическое поведение фурановых веществ свидетельствует о том, что замыкание бутадиена в цикл через мостиковый кислород ли, иначе говоря, соединение простой связью обоих β -углеродных атомов дивинилового эфира, приводит к возникновению качественно новых свойств, присущих фурану как химической индивидуальности, которые известной мере отличают фуран и все его производные от указанных выше структурно близких ненасыщенных соединений жирного и алициклического рядов. Эти специфические особенности фурановых веществ могут быть обнаружены при рассмотрении только тех химических реакций, которые обусловлены самим фурановым ядром, а не замещающими функциональными группами.

Такие, присущие фурановому циклу, реакции определяются его структурой и могут быть сведены к следующим трем типам:

1. Реакции двойных связей цикла.
2. Реакции замещения при ядерных атомах углерода.
3. Реакции ядерного (эфирного) кислорода и раскрытие цикла.

Подобный обзор химических свойств фурановых веществ будет плодотворным и даст правильное представление о сравнительной реакционной способности, влиянии и роли отдельных атомов и других структурных особенностей фуранового цикла, если при этом сопоставлять свойства фурановых веществ со свойствами различных других веществ, близких по химическому строению или другим качествам. Это позволит определить и место фурановых веществ среди других.

Как известно, одностороннее сопоставление некоторых химических свойств фурановых соединений, иногда только узкой группы их, со свойствами бензола явилось причиной появления в литературе таких терминов, как «ароматический», «суперароматический» и, наконец, «субароматический» характер фурана и его производных.

Возможно, что представление об «ароматическом» характере фурановых соединений исторически начало складываться прежде всего вследствие поразительного сходства некоторых фурановых веществ с соответствующими производными бензола и из известной аналогии в их химических свойствах. Действительно, ацетилфуран даже по запаху схож с ацетофеноном, фурилакриловая кислота — с коричной и т. д. Фурфурол во многих своих химических реакциях очень напоминает бензойный альдегид

и образует параллельный с последним ряд производных. Подобные аналогии, разумеется, сами по себе недостаточны для широких обобщений.

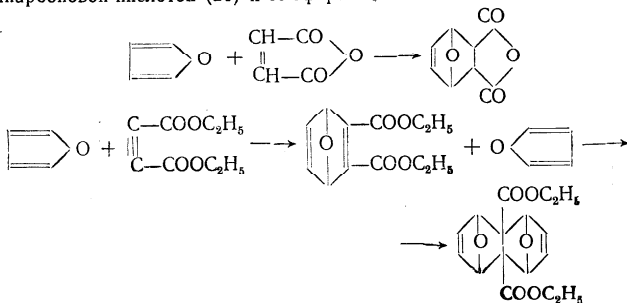
Нельзя также не заметить что сам термин «ароматический», как это справедливо отмечалось уже рядом авторов (19, 20), отличается известной условностью и неопределенностью. Все же большинство химиков связывает этот термин с представлением о некоторой сумме химических свойств, типичным носителем которых является бензол, и прежде всего с тем, что, будучи непредельным по строению, соединение ведёт себя как предельное. Это выражается в особой лёгкости реакций замещения (сульфирование, нитрование, реакции Фриделя-Крафтса и т. д.) и особой нереакционноспособности двойных связей.

В дальнейшем будет выяснено, в какой мере все указанные выше «признаки ароматичности» распространяются на вещества фуранового ряда.

Реакции двойных связей цикла

Многочисленные реакции, обусловленные присутствием двойных связей в фурановом цикле, могут быть разделены на две основные группы: к первой относятся все те случаи, в которых происходит присоединение к системе двойных связей цикла в положение 1, 4; ко второй — все остальные реакции присоединения, протекающие с изолированной двойной связью, т. е. в положение 1, 2.


Первая группа реакций характеризует фуран как дисновую систему со всеми присущими ей характерными особенностями. Так, фуран, его алкил- и алкаркилгомологи и другие производные с заместителями, не содержащими в непосредственном сопряжении с циклом кратных связей ($C=C$, $C=O$, $-NO_2$ и т. д.), образуют с большой лёгкостью нормальные аддукты с малеиновым ангидридом, малеиновой кислотой, ацетилендикарбоновой кислотой (21) и её эфирами.



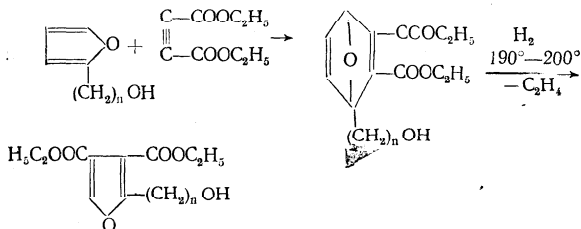
О том, что эти реакции не являются единичными, свидетельствует тот факт, что подобным образом реагируют с малеиновым ангидридом фуран (22, 23, 24), сильван (25), 2-этилфуран (26), 2-фенилэтилфуран (27), 2-(β -*m*-метоксифенилэтил)-фуран (27), фурфурилацетат (28, 29), 2,5-диметилфуран (22, 30), 2-метил-изопропилфуран (31), 2-вторичнобутил-5-метилфуран (32), 5-метилфурфурилацетофенон (32), β -(5-метил-2-фурил) — н. масляный альдегид (32), 2-бром- и 3-бромфураны (33) и т. д. Оказалось, что к подобной реакции способны также фурилпропионовая кислота и её эфир (34). Выходы аддуктов, как правило, хорошие, большею частью количественные.

Реакция с малеиновой кислотой была изучена на случае фурана (28). Были получены также нормальные аддукты этиловым и метиловым эфирами ацетилендикарбоновой кислоты фурана (21, 25, 35), сильвана (25),

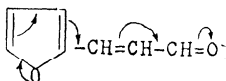
2,5-диметилфурана (25), 1-(α -фурил)пропанола-3 (26), 1-(α -фурил)бутанола-4 (37), 1-(α -фурил)пентанола-5 (28).

Изучалась структура аддуктов спиртов типа  с ацети-

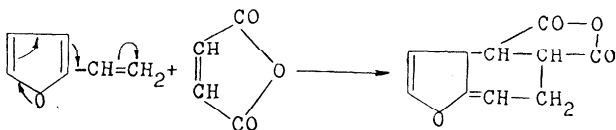
лендикарбоновым эфиром, причем дальнейшие превращения их при термическом разложении не оставляют сомнений относительно нормального течения диеновой реакции (39)



Подобным же образом реагируют с ацетилендикарбоновым эфиром α -фурилвалериановая кислота и её этиловый эфир (40, 41) и некоторые 3,4-фурандикарбоновые кислоты. Фумаронитрил также образует нормальный аддукт с фураном, сивланом, диметилфураном и фурфурилацетатом (42). Более слабые диенофилы (кротоновый альдегид, акролеин, метилвинилкетон, винилфенилкетон, р-нитростирол) неспособны к обычной диеновой реакции с фураном и его производными (43, 44, 32). С другой стороны, фурфурол, α - β -непредельные фурановые альдегиды, а также производные фурана, содержащие при ядре карбэтокси-, циано- и нитрогруппы также не вступают в реакцию типа диенового синтеза даже с ацетилендикарбоновым эфиром и малеиновым ангидридом. Некоторые авторы (34) находят объяснение нереакционности α - β -непредельных фурановых альдегидов во влиянии сильной электрофильной группы, привязанной к β -углеродному атому цепи, дезактивирующей этот атом и, через конъюгированную систему связей, ядро.

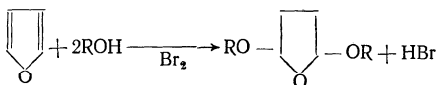


Известное подтверждение этому Херц усматривает в том обстоятельстве, что фурилэтилен способен присоединяться к диенофилам (45), причем, в этом случае реагирует диеновая система, состоящая из двойной связи боковой цепи и сопряженной с ней двойной связи цикла.

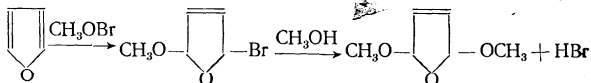


Однако ниже будет показано, что способность к присоединению в положение 1,4 имеет место и у фурановых производных, не дающих устойчивых аддуктов с диенофилами.

К реакциям такого рода следует прежде всего отнести алкоксилрование и ацетоксилрование фуранов по методу, разработанному Мейнелем и Клаусон-Каасом и заключающемуся в обработке фурана или его производного бромом или хлором в алкоголе при низкой температуре. В результате образуются с хорошим выходом соответствующие 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофураны:



Механизм этой реакции, по мнению автора (46), состоит в следующем:

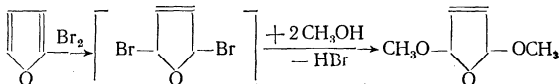


Образующийся в процессе реакции бромистый водород связывается ацетатом калия. Вследствие этого во второй фазе реакции возникает незна-

чительное количество (4%) $\text{CH}_3\text{O}-\text{ДГФ}-\text{OAc}$ за счет побочно проте-

кающего взаимодействия CH_3OOK с промежуточным продуктом реакции.

На наш взгляд, можно представить себе и другой механизм реакции, состоящий в предварительном присоединении брома в положение 1,4 и последующем замещении его на алкоксил при действии спирта



В промежуточном дибромпроизводном бром должен проявлять, по крайней мере, ту же (если не большую) подвижность, как и у соответствующих -бромтетрагидропиранов, у которых, как известно, реакция замещения брома на алкоксил происходит очень легко (47).

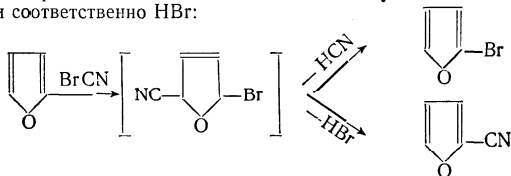
Таким путём были получены 2,5-диметокси-2,5-дигидропроизводные фурана, сивьяна, фурфурилового алкоголя, фурфурилацетата, фурфуrolа, фурфуролдиацетата и диэтоксидигидропроизводные фурана (46); 2,5-диметокси-2,5-диметил-2,5-дигидрофуран был получен из 2,5-диметилфурана при действии хлора (48), а из фурана, фурфурилового спирта и фурфуролдиацетата — соответствующие 2,5-диэтокси-, дипропокси-, дибутоксиди-2,5-дигидропроизводные (49).

Как показали последующие исследования (50), при замене алкоголя уксусной кислотой в тех же условиях реакции образуется из фурана с 70% выходом 2,5-диацетокси-2,5-дигидрофуран, а из фурфуролдиацетата с 37% выходом — 2,5-диацетокси-2,5-дигидрофурфуролдиацетат. Весьма примечательно, что фурфурол и фурфуролдиацетат также легко участвуют в этой реакции.

В дальнейшем Клаусон-Каасом и сотрудниками (51,52) был разработан более удобный метод алкоксилрования фуранов посредством электролиза охлажденных растворов фуранового соединения в соответствующем спирте в присутствии небольших добавок минеральных солей, лучше всего NH_4Br . С помощью данного метода этими, а также впоследствии другими авторами (53) были получены диалкоксидигидрофурановые соединения различных типов. Интересно отметить, что в этих условиях не удаётся осуществить ацетоксилрование фурановых веществ. Диалко-

ксийдигидрофурановые соединения легко могут быть далее превращены в производные пиридазина (54), пиррола (55), пиридина (56,57) и даже бензола (58).

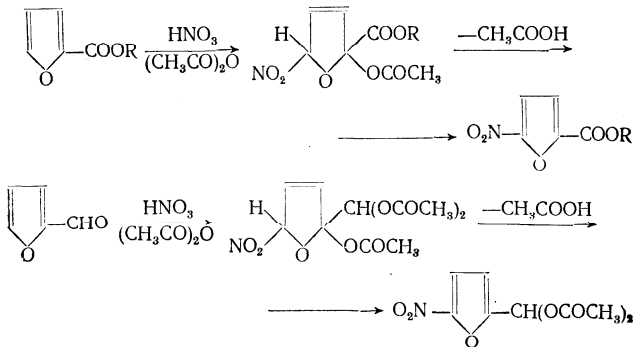
Образование смеси 2-бром-, 2-цианофуранов при действии на фуран BrCN объясняется (59) первоначальным присоединением Br и CN в положение 1,4 сопряженной системы цикла и последующим отщеплением HCN или соответственно HBr :



Таким же, по мнению некоторых авторов, является и механизм реакции образования 3-метил-5-цианофурана при действии водного цианистого калия на фурфурилхлорид (60, 61, 62).

Имеются попытки объяснить предварительным присоединением к циклу в положение 1,4 и многие другие реакции, например, автоокисление фурана и 2,5-диметилфурана (63), фурфуrolа (64), его полимеризацию (65), окисление 2,5-дифенилфурана (66) и т. д.

Наконец, механизм некоторых реакций, приводящих в конечном итоге к замещению в ядре, по-видимому, также связан с образованием промежуточных продуктов присоединения в положение 1,4. Так например, нитрование фуранов смесью уксусного ангидрида и азотной кислоты рассматривается как протекающее через промежуточную стадию образования ацетоксинитродигидрофурана (67), как это можно показать на случае образования эфиров нитропирослизевой кислоты (68) или нитрофурфуrolа (69).



Существование промежуточного продукта присоединения при нитровании смесью азотная кислота-уксусный ангидрид экспериментально доказано. Однако трудно распространить такое же представление о механизме реакции на случаи нитрования в β -положение, протекающего в тех же условиях (например, нитрование 5-метилпирослизевой кислоты (70)). Не исключено поэтому, что здесь имеет место реакция прямого замещения водорода на нитрогруппу, или же механизм реакции может состоять в предварительном присоединении в положение 1,2 сопряженной системы цикла.

Реакции гидрирования и присоединения галогенов принадлежат к

числу тех, механизм которых у фурановых систем невозможно трактовать однозначно как присоединение в положение 1, 2 или 1, 4.

Имеется значительное число работ, касающихся гидрирования разнообразных фурановых соединений в различных условиях с использованием разных катализаторов.

Тем не менее остаётся ещё не вполне ясным, происходит ли присоединение водорода к фурановому циклу сначала по концам сопряженной системы (в положение 1, 4) или двойные связи гидрируются последовательно, независимо друг от друга. В связи с этим представляют известный интерес отдельные работы, в которых авторам удалось изолировать промежуточные дигидрофурановые производные.

Так, например, Коматсу и Мазумото (71) при гидрировании фурфуролового спирта в присутствии восстановленного никеля при 180° и 85 атм. давления в качестве главного продукта получили тетрагидрофурфуриловый спирт, а при 150° и 80 атм. — смесь 2,5-дигидрофурфурилового и тетрагидрофурфурилового спирта. Образование дигидрофуранового продукта отмечал также и Прингсгейм (72). Эти наблюдения еще недостаточны для суждения о механизме присоединения водорода к сопряженной системе фуранового цикла, но тем не менее показывают, что гидрирование двойных связей фуранового цикла происходит ступенчато и что присоединение водорода в положение 1, 4 не исключается. Вместе с тем следует отметить, что вероятный механизм некоторых побочных реакций при гидрировании фурановых соединений (например, образования 1,6-диоксаспиро (4,4) нонанов (73, 74, 91) или образование ацетопропанола из силвана (75, 76) основан на предположении об образовании промежуточных 2,3-дигидрофурановых производных. Можно полагать поэтому, что в процессе гидрирования имеет место как 1,2- так и 1,4-присоединение водорода.

Рядом авторов изучалась кинетика гидрирования фурановых соединений, в частности зависимость скорости восстановления от температуры (77), от различных добавок катализаторов (71—82) и т. д.

Основной интерес представляют работы, в которых имеются сравнительные данные о поведении фурановых, бензольных и алифатических соединений при гидрировании. Карийон (83) один из первых изучал в указанном смысле гидрирование многочисленных фурановых соединений с платиновыми и палладиевыми катализаторами. Выводы этого автора сводятся к тому, что, во-первых, фурановый цикл гидрируется значительно легче бензольного и, во-вторых, у фурфураль-соединений (т. е. содержащих группировку $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH=}$) двойные связи кольца и боковой цепи гидрируются одновременно. Что фурановый цикл гидрируется значительно легче бензольного, было подтверждено впоследствии и другими исследователями (84, 85, 86, 87), в частности, известно, что при гидрировании соединений, содержащих одновременно фурановый и фенильный радикалы, всегда удаётся получать в качестве главного продукта соответствующие тетрагидрофурановые производные, содержащие неизменный фенильный радикал. Второй вывод Карийона не является верным, так как многочисленные исследования (87, 74, 85, 86, 88, 89, 90) позволяют считать твердо установленным, что, как правило, этиленовые связи боковой цепи гидрируются при подходящих условиях у соответствующих фурановых соединений раньше цикла.

А. А. Баландин и А. А. Пономаревым (92, 93) было показано, что по трудности своего протекания различные реакции фурановых соединений над никелевым катализатором можно расположить в известной последовательности. Легче всего гидрируется олефиновая связь в боковой цепи, затем по возрастающей трудности следуют: гидрогенизация карбонильной связи в цепи, гидрогенизация двойной связи в фурановом цикле, циклизация фуранового спирта в спиран (у γ -фурилалканолов), гидрогенолиз кислород-углеродной связи, гидрогенолиз углерод-углеродной связи,

что согласуется с опытом и расчётами, сделанными на основании энергий связи и энергии стабилизации фуранового кольца, в соответствии с общими положениями мультиплетной теории катализа.

В случае некаталитического восстановления фурановых соединений (например Na в спирте (94) или амальгамой натрия (45)) фурановый цикл не восстанавливается, а сопряженные двойные связи в боковой цепи присоединяют водород так же, как и все подобные системы.

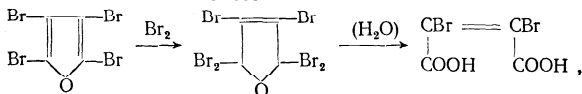
Опыты, проведенные с платиновым катализатором Адамса, показали, что константы скоростей гидрирования у фурановых соединений выше, чем у соответствующих производных бензола (96). Отношение констант скоростей гидрирования наиболее типичных соединений обоих рядов колебалось в пределах от 1,92 до 3,76.

Всё это находится в известном согласии с данными Кистяковского (приводятся по книге Уэланда (97)) о теплоте гидрирования фурана. Экспериментально найденная величина для фурана оказалась равной 36,6 ккал/моль, в то время как удвоенная теплота гидрирования цикlopентена — 53,8 ккал/моль, теплота гидрирования 1,3-бутадиена — 57,1 ккал/моль, дивинилового эфира — 57,2 ккал/моль.

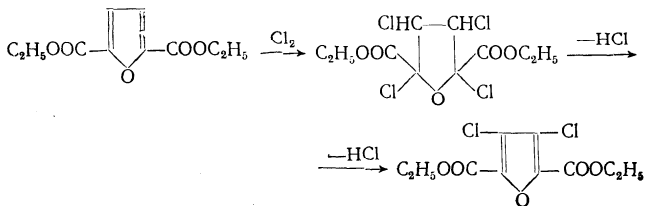
Из этих данных следует, что столь малая величина для фурана не может быть объяснена аддитивно ни наличием конъюгированной системы двойных связей, ни циклизацией, и что этот факт нуждается в таком же объяснении, как и в случае бензола. Однако энергия, необходимая для нарушения устойчивой системы фурана (около 16,8 ккал/моль), оказывается значительно меньшей, чем это наблюдается у бензола (36 ккал/моль).

Таким образом, фурановый цикл, в смысле лёгкости присоединения к нему водорода, занимает промежуточное положение между бензольными и этиленовыми соединениями.

Имеются многочисленные факты, свидетельствующие о том, что галоиды относительно легко присоединяются к двойным связям фуранового цикла. Известно, например, что 2,5-дибромфуран при дальнейшем бромировании образует 2,2,3,4,5,5-гексабромтетрагидрофуран (98), этилфураат при низкой температуре хлорируется до тетрахлорида (99) и т. д. Любопытно отметить, что в некоторых случаях также был констатирован факт присоединения галоида в положение 1,4 сопряженной системы цикла. Так например, 2,3,4,5-тетрабромфуран (99), присоединяя бром, образует 2,2,3,4,5,5-гексабромдигидрофуран



что доказывается дальнейшим гидролитическим расщеплением продукта реакции в диброммаленовую кислоту. Многие реакции замещения на галоид в фурановом ядре также объясняются предварительно протекающими процессами присоединения галоида и последующим отщеплением HHal, например (100)



Особое место занимают методы галоидирования комплексно-связанным галондом, о чем будет сказано ниже.

Подводя итоги сказанному о реакциях двойных связей фуранового цикла, можно отметить следующее:

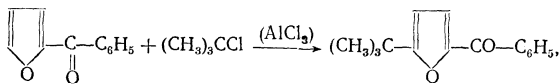
1. Фурановый цикл содержит достаточно реакционноспособные двойные связи. Имеются многочисленные факты присоединения в положение 1,4 диеновой системы цикла. Ничего подобного не наблюдается в случае бензола и его производных.

2. Вместе с тем, реакции присоединения к двойным связям фуранового цикла протекать несколько труднее, чем это имеет место в случае цикlopентадена и алифатических диенов.

Реакции замещения при атомах углерода цикла

Известно значительное число реакций прямого замещения в ядре фурана.

Со времени исследований Гилмана и Калловей (101) в области синтезов Фриделя-Крафтса в фурановом ряду эта реакция обычно приводится в качестве типичного примера, подтверждающего «сверхароматический» характер фуранового цикла. Основанием для этого является факт алкилирования третичным бутилхлоридом при реакции с фурилфенилкетонem в присутствии $AlCl_3$ фуранового, а не фенильного радикала



а также наблюдение указанных авторов, что в отличие от метилбензоата метилфураат вступает в реакцию Фриделя-Крафтса с галоидными алкилами. Было указано также, что бензол может быть использован как среда для некоторых реакций подобного рода с фуранами.

Действительно, сложные эфиры ряда фурана алкилируются легко такими галоидными алкилами, как пропил и бутил (102), амил и гексил (101) и др. с довольно хорошими выходами продуктов реакции, хотя в случае пироксалиновой кислоты выход составлял только 6%.

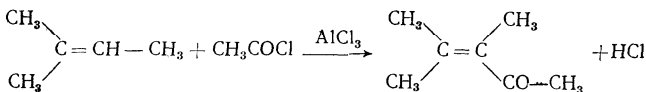
Фурфурол также способен к этой реакции (103, 104), причем, алкильная группа так же, как и в предыдущих случаях, вступает в α -положение, исключая хлористый изопропил, замещающий водород при четвертом атоме углерода. Алкилирование часто сопровождается перегруппировками в алкильном радикале, что, впрочем, было отмечено и при алкилировании этилового эфира 5-бромпироксалиновой кислоты. Следует отметить, что синтезы подобного рода были успешно осуществлены только с фуранами, в которых цикл стабилизирован карбонильной или карбалдоксигруппой в α -положении. С другой стороны, примечательно, что во всех этих реакциях $AlCl_3$ необходим в эквимолекулярных количествах, в то время как бензол и его производные нуждаются только в незначительных количествах $AlCl_3$; можно полагать поэтому, что механизм реакции в обоих случаях различен.

Ацилирование фуранов по Фриделю-Крафтсу может происходить, как это было показано на примере фурана и ряда хлорангидридов алифатических кислот, при применении хлористого алюминия (101). Однако последний реагент оказался малоэффективным в этих реакциях, и ещё в 1938 году Я. Л. Гольфарб и Л. И. Сморгонский (105) установили, что лучшие результаты получаются с ангидридами и хлорангидридами кислот при использовании более мягкого по своему действию хлорного олова. Впоследствии для ацилирования фурана и его производных с успехом применялись и дов-

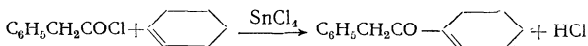
гие конденсирующие средства (J_2 , $ZnCl_2$, ортофосфорная кислота, HJ , J_2O_4 , фтористый бор, а также хлористое железо, хлористый титан и др.).

Факт, что $SnCl_4$ является хорошим катализатором при ацилировании этилфуората и плохим в отношении этилбензоата, также воспринимался как аргумент в пользу повышенных ароматических свойств фурана сравнительно с бензолом.

Трудно согласиться вообще с достаточной правомерностью определения степени ароматичности соединений на основании относительных скоростей отдельных реакций замещения, так как это приводит к явным противоречиям даже в случае различных производных бензола (анилин, нитробензол, фенолы). Вместе с тем, нельзя не отметить, что реакция Фриделя-Крафтса, как это было показано ещё И. Л. Кондаковым (106) и С. Крапивинным (107), отнюдь не является специфической только для ароматических систем. Накопившийся к настоящему времени фактический материал показывает, что эта реакция имеет место с парафинами, циклопарафинами и олефиновыми углеводородами. Так например, триметилэтилен в мягких условиях реагирует с хлористым ацетилом по схеме



Таким же образом реагирует гексен-2, гептен и др. Выходы достигали 40% (107). В последующих опытах (108) были получены и более высокие выходы, например, пропилен и хлористый пропионил при 0° в присутствии хлористого алюминия образуют пропенилэтилкетон с выходом 72% и т. д., и т. д. Таким образом, олефины достаточно легко замещают атом водорода при двойной связи на ацильные радикалы в присутствии $AlCl_3$. Более того, $SnCl_4$ оказался также весьма эффективным при подобных реакциях, причем, в очень мягких условиях (температура не выше -5°). Так, циклогексен реагирует с фенилацетилхлоридом (109) по схеме:



Несмотря на ещё недостаточную изученность реакции Фриделя-Крафтса у олефинов, имеющиеся данные, как мы видим, позволяют всё же установить известную аналогию в поведении фурановых соединений не только с бензольными, но и с алифатическими непредельными углеводородами.

Предположение, что многие факты, служившие ранее основанием для выводов об особом «ароматическом» характере фуранового цикла, возможно с большим успехом объяснить, исходя из свойств олефиновых веществ, находит себе наиболее убедительное подтверждение при рассмотрении реакции сульфирования в фурановом ряду.

Известно, что прямое сульфирование фурановых соединений с помощью серной кислоты удаётся только с пирсульфовой кислотой и некоторыми её гомологами (110), причем, в этом случае реакция протекает очень легко, даже без нагревания. В то же время сульфирование других производных фурана, например, самого фурана и его гомологов, подобным методом было невозможно, ввиду происходящего при этом расщепления цикла и осмоления.

Применение А. П. Терентьевым и сотрудниками в качестве сульфлирующего агента пиридинсульфотриоксида позволило, наконец, осуществить сульфирование как фурана и его гомологов, так и многих других ацидофобных соединений.

Оказалось, что с помощью комплексно-связанного серного ангидрида могут быть получены сульфокислоты фурана, α -метилфурана, α -диметил-

фурана, ацетилфурана, кумарона (111, 112, 113, 114), причем выход соответствующих сульфокислот составляет до 90% теоретического. Как установлено, сульфогруппа становится в свободное α -положение, если же оно занято, то замещается β -положение. Аналогично ведут себя пиррол и его производные, индол и его гомологи и тиофен. Таким образом, этот метод оказался универсальным для всех пятичленных гетероциклов; дальнейшие исследования показали, однако, что диеновые углеводы и олефины в равной степени с гетероциклами могут быть просульфированы с помощью пиридинсульфотриоксида (111, 115, 116, 117). С помощью этого метода с выходом до 70% были получены сульфокислоты дивинила, изопрена, диизопропенила, фенилбутадиена и циклопентадиена. В последнем случае сульфогруппа замещает водород в метиленовом члене углеводорода. В одной из последних работ А. П. Терентьевым, А. В. Домбровским и Р. А. Грачевой (118) было установлено, что олефины тоже замещают водород при двойной связи на сульфогруппу при действии пиридинсульфотриоксида.

Открытие А. П. Терентьевым нового метода сульфирования фурана и других ацидифобных веществ имеет крупное теоретическое значение не только потому, что позволяет осуществить эти ранее недоступные синтезы и представляет широкие возможности для всестороннего изучения новой обширной группы органических веществ. Благодаря этим исследованиям открылась поразительная аналогия между фураном и другими пятичленными гетероциклами, с одной стороны, и олефиновыми и диеновыми углеводородами, с другой стороны. Эта аналогия особенно заметна, если учесть, что бензол и его гомологи, по-видимому, неспособны к сульфированию комплексно-связанных серным ангидридом.

Если принять вместе с указанными авторами, что тип и механизм реакции сульфирования диеновых углеводородов имеет скрытно-ионный, а не радикальный характер и близок, следовательно, к реакциям замещения у бензолевых углеводородов, то имеются все основания распространить этот взгляд на фуран и другие пятичленные гетероциклы. В таком случае получается непрерывный ряд от диеновых углеводородов через пятичленный гетероцикл к бензолу. Большая легкость подобных реакций у диенов дает все основания принять за тип именно их, как более простую систему, а не бензол, и рассматривать реакции замещения у бензола, как частный случай «винильного» замещения. Что касается пятичленных гетероциклов, то А. П. Терентьев и А. В. Домбровский (115) приходят к следующему выводу: «Нам представляется более правильным при описании общих свойств и реакций таких гетероциклических соединений, как фуран, тиофен, пиррол, индол, сравнивать их не с бензолом («ароматический характер»), а с дивинилом («винильный характер»). Этот вывод согласуется и с другими свойствами фурановых веществ, часть которых рассмотрена выше; таким образом устраняется путаница, существовавшая ранее в определении характера фурана, проневавшая из сопоставления реакции замещения у него с бензолевыми, а не винильными соединениями.

Другие реакции замещения, на которых мы коротко останавливаемся ниже, интересны прежде всего потому, что они подчёркивают универсальность α -замещения в фурановом кольце.

Случай, являющийся редким исключением, когда замещение происходит в β -положение при свободном α -, были уже указаны. Галогидирование в ядро фурана с помощью комплексно-связанного галоида, как это было установлено ещё Гильманом и Райтом (119), может быть осуществлено с помощью пиридинбромиды; Л. А. Яновская (120) нашла, что в этих целях может быть использован также диоксидибромид.

Свободный бром (119) или хлор могут использоваться для галогидирования. В качестве примера может быть указан способ приготовления

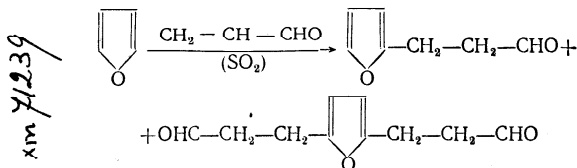
2-хлорфурана. 2,5-дихлорфурана. 2,3,5-трихлорфурана и т. д. действием хлора при низких температурах на фуран (121).

Реакция Гаттермана с фураном, α -метил- и α -этилфуранами и некоторыми другими протекает легко и не требует других конденсирующих средств, кроме HCl. Продуктами реакции являются фурфурол и соответствующие его α -алкильные производные (122). Интересно отметить, что фенолы и их простые эфиры требуют для этой реакции также значительно более мягких условий, чем бензол, так что последний даже может быть использован в этих синтезах, как растворитель (123).

Меркурирование самого фурана (124) и многих его производных, например, фурфурилового спирта (125), фурфуrolа (126), пироксалиновой кислоты (124) и других происходит с поразительной легкостью, обычно при действии водного раствора $HgCl_2$ и ацетата натрия на соответствующие соединения. Образующиеся хлормеркуриаты, кристаллические продукты с резкими температурами плавления, могут использоваться для идентификации и в дальнейших синтезах. Эта реакция также отмечалась, как протекающая у фуранов с большей легкостью, чем у таких типично ароматических соединений, как бензол для прямого получения из которого и $HgCl_2$ фенилхлорида ртути требуются довольно жесткие условия (нагревание реагентов под давлением в течение 5 часов при 100°) (127). Однако хлормеркурирование фенола или анилина (128) происходит примерно с такой же легкостью, как и у фурана.

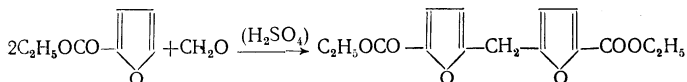
Не останавливаясь здесь на реакции нитрования фуранов, о которой было уже сказано ранее, можно закончить этот краткий обзор реакций замещения некоторыми заместительно-присоединительными реакциями.

Большой интерес представляет, в частности, открытая С. Шерлиным, Я. Берлиным и сотрудниками (43) реакция фурана с акролеином в присутствии следов SO_2 ; при этом вместо ожидаемого диенового синтеза происходит присоединение к α -углеродному атому цикла по схеме

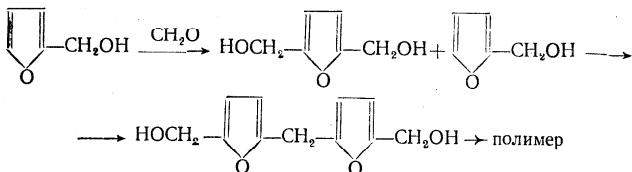


Впоследствии было установлено (32, 129), что фуран и сивлан в этих условиях, а также с другими кислотными катализаторами подобным же образом взаимодействуют и с метилвинилкетонам, фенилвинилкетонам и кротоновым альдегидом. Реакция происходит только при наличии свободного α -положения в цикле фурана. Механизм этой реакции полностью не выяснен, но можно полагать, что он связан с перемещением водорода цикла к α -углеродному атому α , β -непредельного карбонильного соединения и присоединением последнего за счет β -углеродного атома к циклу фурана. Это и даёт основание относить реакцию к присоединительно-заместительным.

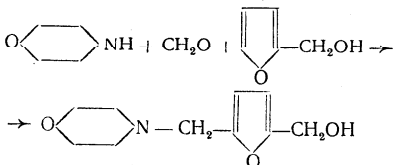
Метилолирование фурановых соединений также принадлежит к реакциям этого типа. В фурановом ряду даже этилфурат, т. е. производное фурана с отрицательным заместителем, способен взаимодействовать с формальдегидом при 0° по схеме (130):



Процессы полимеризации фурфурилового спирта с параформом могут быть объяснены (130) также метилолированием и дальнейшим уплотнением:



Имеются указания и об успешных опытах аминоалкилирования фуранов, на пример, фурфурилового спирта с помощью формальдегида и морфолина (131)



И здесь мы находим весьма отчетливую аналогию с такими производными бензола и его гомологов как фенолы и их простые эфиры, у которых подобные процессы совершаются с большой легкостью и лежат в основе получения фенолоформальдегидных пластмасс.

Мы не останавливаемся здесь на вопросах ориентирующего влияния заместителей в фурановом цикле. Попытка обобщить весь имеющийся в этом отношении опытный материал сделана Эльдерфилдом в его монографии (132); однако, кроме предпочтительной ориентации в α -положение цикла, трудно найти у фуранов какие-либо иные правила, подобные влиянию ориентантов в бензольном кольце. Это кажется закономерным хотя бы потому, что сама структура фуранового цикла не открывает тех же возможностей даже в положении заместителей, что у бензола, и, следовательно, перенесение принятых для бензола представлений и терминов (мета, орто и пара-положение) на фуран страдает известной искусственностью. Например, за орто-положение принимают α по отношению к ядерному кислороду (133). Кроме того, сам гетероатом, отсутствующий в бензоле, является заместителем и ориентантом при сопряженной системе цикла, оказывающим мощное воздействие на все эти реакции. Были сделаны попытки дать электронный механизм ориентации в фурановом цикле. Так например, по мнению Ремика* преимущественное замещение в α' -положение фуранового цикла, происходящее, как уже указывалось ранее, независимо от химической природы уже имеющегося в α -положении заместителя, может быть объяснено с точки зрения представления об электронных смещениях в молекуле. Это поясняется Ремиком на следующем примере:



В обоих случаях, несмотря на наличие заместителей, относящихся к I и II роду, активируется второе α -положение фуранового ядра.

Очевидно, что соображения Ремика носят сугубо качественный характер, так как подобные заключения о возможных направлениях смещения электронов в молекуле могут быть сделаны только на основе расчета поляризуемости молекулы в разных направлениях. В то же время предложенная схема, как это нетрудно видеть, могла бы объяснить только вступление во второе

* См. (19) стр. 126.

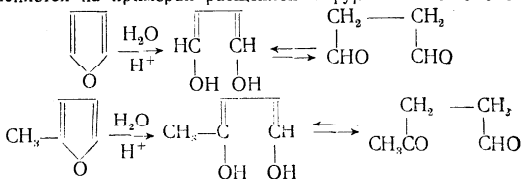
α -положение электрофильных заместителей, в то время как рассмотренные выше химические факты свидетельствуют о том, что правило преимущественного α -замещения в ядро фурана имеет более универсальный характер. Нельзя не заметить также, что использование для иллюстрации указанных положений α -оксифурана весьма неудачно, так как известно, что подобное соединение пока еще не было выделено и вообще едва ли способно к существованию без перегруппировки в лактонную форму.

Пока же следует отметить, что особая реакционная способность α -положения в фурановом цикле может быть сопоставлена с подвижностью галоида у α -галоидовиниловых эфиров и инертностью его у β -галоидовиниловых эфиров (134). Именно такие отношения имеют место и у α - и β -галоидопроизводных фурана.

Итак, рассмотрение реакций замещения в фурановом цикле позволяет прийти к выводу, что эти реакции у фурана и его производных протекают в общем легче, чем у бензола, и, во многих случаях, могут быть сопоставлены с аналогичными у непредельных соединений алифатического ряда.

Реакции ядерного кислорода и раскрытие цикла

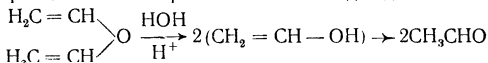
Гидролитическое расщепление фуранового цикла, как правило, происходит очень легко у большинства фурановых соединений (исключая содержащие при ядре сильные электроотрицательные заместители) под влиянием даже очень сильно разбавленных растворов минеральных кислот. Механизм реакции, приводящей в наиболее простых случаях к образованию γ — (или 1,4) дикарбонильных продуктов алифатического ряда, наиболее отчетливо выясняется на примерах расщепления фурана и его гомологов:




Так, из фурана образуется янтарный диальдегид, метилфурана — левулиновый альдегид в виде ацетала (135), диметилфурана — ацетонилацетон (136, 137) и т. д.

Следует указать что эта реакция является обратной образованию из указанных 1,4-дикарбонильных соединений соответствующих фурановых веществ.

Точно такое же отношение к минеральным кислотам проявляет, как известно, и дивиниловый эфир, который под влиянием их претерпевает гидролитическое расщепление с образованием ацетальдегида:



В случае производных фурана, содержащих в боковой цепи двойные связи или другие функциональные группы (фурфурилиденные соединения, фурилкарбинолы и т. д.), указанная простая схема расщепления может осложняться другими побочно идущими процессами и, по-видимому, перегруппировками.

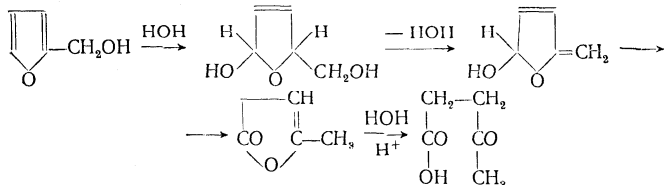
Фурилкарбинолы типа  при этом образуют левулино-

вую кислоту и ее гомологи ($\text{R} = \text{H}$ или радикалы) (138, 139, 140, 141) фурилакриловая кислота — γ -кетопимелиновую кислоту (14, 142, 143, 144),

фурфурилиденкетоны — соответствующие 4,7-дикетокислоты, типа $R-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH_2-COOH$ (145, 146, 147) и т. д.

Механизм подобных реакций еще окончательно не установлен.

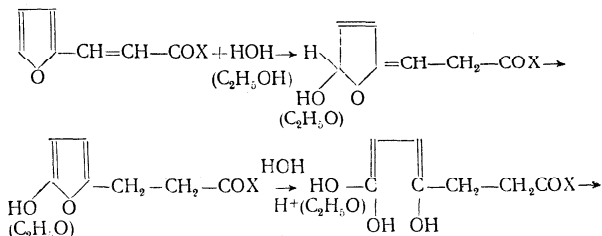
Для случая фурилкарбинолов Лагером и Хиббертом (148) предложена нижеследующая схема превращений:



М. И. Ушаков и В. Ф. Кучеров (139, 149) полагают, что механизм этой реакции связан с перемещением гидроксила (или алкоксила у простых эфиров фурилкарбинолов) от α -углеродного атома боковой цепи в положение 5 фуранового цикла и с последующим гидролизом. Есть и иные гипотезы (141).

Образование дикетокислот и кетодикарбоновых кислот также объясняют перескоком гидроксильных (или алкоксильных) радикалов в продуктах расщепления исходных веществ (150).

Нетрудно видеть, что общий механизм всех подобных реакций мог бы состоять в присоединении воды (или спирта) в положение 1,4 или —1,6 сопряженной системы двойных связей, включающей и фурановый цикл.



$HOOC-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH_2-COX$ (где $X=R$ или OH)

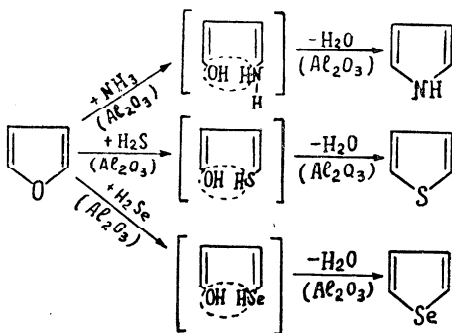
В результате перемещения в кольцо семициклической двойной связи у продукта присоединения вновь возникает энергетически более устойчивый фурановый цикл. Подобная перегруппировка семициклической связи отмечалась в ряде случаев, например, И. М. Кижнером (151), Р. Полем (152) и др. Дальнейшие превращения связаны с гидролитическим расщеплением цикла. Однако подобная схема нуждается, как и другие, указанные выше, в экспериментальной проверке.

С расщеплением цикла связано и каталитическое превращение фурана в другие пятичленные гетероциклы (пиррол, тиофен, селенофен). Эта реакция, открытая в 1935 году Ю. К. Юрьевым и всесторонне изученная им и его сотрудниками в Московском государственном университете, имеет весьма важное значение для химии гетероциклических соединений, так как позволяет установить генетическую связь между пятичленными гетероциклами и выяснить роль фурана как материнского вещества в образовании производных пиррола в природе. Дальнейшие работы Ю. К. Юрьева и сотрудников позволили распространить эту реакцию на фуранидин, шестичленные гетероциклы и, наконец, осуществить превращение фуранидина в карбоциклическую систему циклогексадиена. Тем самым был доказан общий характер этой реакции, которая, следовательно, «должна

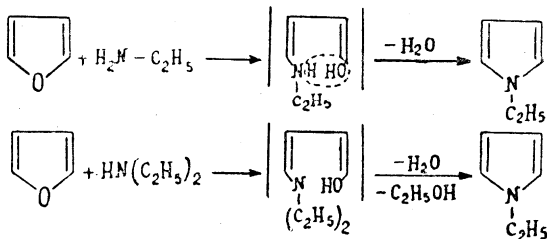
иметь место при воздействии всех веществ, обладающих подвижным атомом водорода» (153). Наконец, была установлена возможность взаимного превращения пятичленных гетероциклов друг в друга. Показано, что при совместной каталитической дегидратации над Al_2O_3 при температурах порядка $350-450^\circ$ фуран и NH_3 образуют пиррол (154—157), фуран и H_2S — тиофен (154, 158, 159), различные амины и фуран — N-замещенные пирролы (155, 156, 160—164), фуран и H_2Se — селенофен (164). Таким же образом ведут себя и гомологи фурана.

Механизм подобных превращений был изучен и безукоризненно доказан Ю. К. Юрьевым и сотрудниками. «Промежуточной стадией реакции является размыкание кислородосодержащих гетероциклов по углерод-кислородной связи и образование соответственных 1,4 — или 1,5-амино — (меркапто, селенмеркапто) — оксисоединений, которые, претерпевая дегидратацию дают начало азот — и соответственно серу — и селеносодержащим гетероциклам» (153).

Для простейших случаев он может быть выражен следующими схемами:

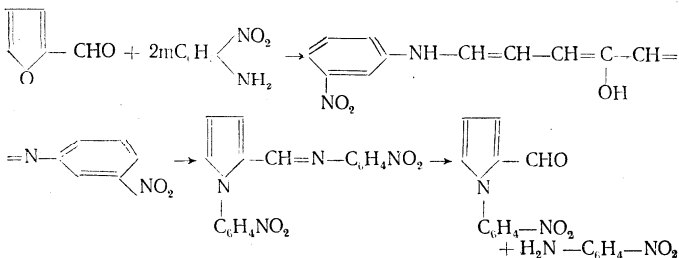


При применении для совместной дегидратации с фураном различных аминов реакция приводит к образованию соответствующих N — замещенных пирролов, что сопровождается, в случае вторичных аминов, отщеплением гидроксилсодержащего радикала. Это может быть пояснено следующими схемами превращений фурана с этил- и диэтиламинами:



В последнем случае выход конечного продукта незначителен ввиду преобладающей изомеризации промежуточного 1-диэтиламино-4-оксибутадена-1,3 в альдегид и его дальнейших превращений.

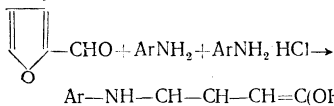
Очень интересным случаем превращения фуранового цикла в пиррольный является образование N-нитрофенилпирролиден-m-нитроанилина из фурфурола при действии m-нитроанилина, протекающее при комнатной температуре (165, 166). Механизм реакции также состоит в расщеплении фуранового цикла и последующем замыкании пиррольного с отщеплением воды.



Структура продуктов подтверждается, в частности, дальнейшим гидролитическим расщеплением азометина до нитрофенилпирролаля (167, 168). Следует отметить, что превращение подобного рода еще раньше наблюдал И. Я. Трефилев (173.)

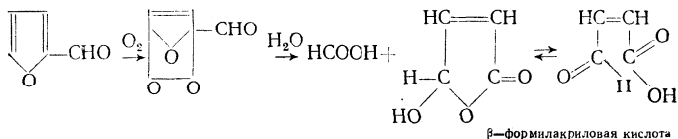
Раскрытие кольца претерпевают фурановые альдегиды при превращении их в полиметиновые красители и пиридиновые производные, что впервые наблюдал Стенхоуз (169), а затем — Г. Шифф (165, 170) при действии на фурфурол солянокислого анилина. Кенигом (166, 171) было изучено превращение β-(α-фурил) акролеина в кристаллические красители при взаимодействии его со смесью ароматического первичного или вторичного амина и соли последнего с минеральной кислотой.

Этому же автору (166, 171) и Цинке (172) принадлежит выяснение общей схемы подобных превращений, которая для случая фурфурола может быть представлена следующим уравнением:



Последующие реакции могут привести к циклизации с образованием пиридинового кольца.

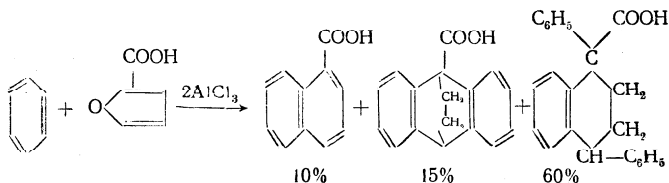
Фурановый цикл раскрывается и при действии окислителей, которое по-видимому, направляется на 1,4-углеродные атомы цикла. При окислении фурана кислородом воздуха с почти количественным выходом образуется малеиновый ангидрид (174). Окисление фурфурола над катализатором из молибдата железа дает малеиновую кислоту с выходом свыше 75% (175); конечным продуктом анодного окисления фурфурола также является малеиновая кислота. Процесс в последнем случае протекает через образование в качестве промежуточного продукта β-формилакриловой кислоты (176), которая была обнаружена и при автоокислении фурфурола (64), что делает вероятной следующую схему превращений:



Анодное окисление пироглизиновой кислоты (175) также дало малеиновую кислоту в качестве конечного продукта реакции и β -формилакриловую — как промежуточный.

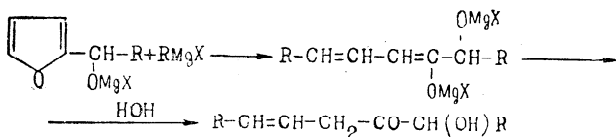
Наконец, расщепление цикла происходит и при действии водорода на фурановые вещества (гидрогенолиз), что обычно наблюдается как побочная реакция при каталитическом гидрировании с использованием высоких температур и давления. Так например, фурфуроловый спирт при 175° и выше в присутствии меднохромового катализатора образует смесь пентандиолов -1,2 и -1,5 (177), а если гидрирование вести над Ni в присутствии воды и ионов H, то можно получить и пентантриол -1, 2, 5 (178). В последнем случае, очевидно, имеют место две реакции: гидролиз и гидрирование. В очень жестких условиях фурановый цикл гидрируется до углеводородной цепи (179).

Большой интерес представляет появившееся в печати сообщение о синтезе α -нафтойной кислоты, или соответственно, 6-метил-, 6-хлор и 6-метокси-1-нафтойной кислоты в результате взаимодействия пироглизиновой кислоты с бензолом или толуолом, хлорбензолом и анизолом в присутствии $AlCl_3$ (180).



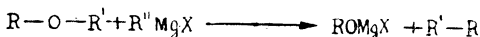
Хотя механизм реакции остается далеко не ясным, можно все же полагать, что он связан с промежуточным расщеплением фуранового цикла пироглизиновой кислоты. Во всяком случае, этот факт можно сопоставить с успешным применением рядом авторов (см., напр., 181—184) простых эфиров для алкилирования бензола и фенолов в присутствии $AlCl_3$.

Следует отметить также, что образование непредельных α -кетолов в результате действия избытка магнийорганических соединений на магниевые алколяты, возникающие из фурфурола и реактива Гриньяра является весьма интересным примером раскрытия фуранового цикла без участия кислых реагентов. По мнению автора (185), механизм реакции заключается в расщеплении второй молекулой $RMgX$ эфирной связи и присоединении углеводородного радикала ко второму α -углеродному атому:



Подобное же явление наблюдалось и в случае действия $RMgX$ на фурфуроловый алкоголь (186) и пироглизиновую кислоту (187).

Известно, что простые алифатические эфиры и, в особенности, фенол-алкильные эфиры также способны к реакции по схеме (188):



Приведенный выше синтез должен, таким образом, рассматриваться как частный случай (циклический виниловый эфир) общей для простых эфиров реакции.

Из сказанного следует, что фуранам свойственны многие обычные для простых эфиров реакции, причем особая чувствительность эфирной связи в фурановом цикле к гидролитическому расщеплению в присутствии ионов H^+ и др. реакции связи $C-O$ в известной мере напоминают свойства простых виниловых эфиров.

Подводя некоторые итоги всему сказанному выше о химических свойствах фурановых веществ, обусловленных самим фурановым циклом, нельзя не отметить, прежде всего, что в них отчетливо проявляется наличие всех отмеченных выше структурных элементов молекулы. Очень ярко выражена диеновая природа фурана, что позволяет говорить о сходстве с алифатическими диенами. Подобную же аналогию можно усмотреть и в некоторых реакциях замещения. Реакции кислородного атома ядра в свою очередь соответствуют принятым представлениям об эфирной структуре фуранового цикла.

Вместе с тем, как уже отмечалось ранее, у фуранов все эти свойства проявляются своеобразно; фуран, таким образом, нельзя рассматривать как простое сочетание бутадиена и винилового эфира, а как качественно новый самобытный тип органической молекулы. Природа фурана сложнее и богаче таковой у бензола; поэтому безнадежны попытки в какой-либо мере исчерпать его характер сравнением с бензолом. Имеются достаточные основания для того, чтобы рассматривать фураны как некоторые промежуточные звено между алифатическими непредельными соединениями и ароматическими.

Исследование фурановых веществ физическими методами

Выводы, которые были сделаны на основании изучения химических свойств фурановых веществ, находят известное подтверждение и при исследовании их с помощью физических методов. Последние, как известно, дают возможность получить важнейшие количественные характеристики молекул. В сочетании с данными чисто химического характера все это позволяет глубже познать строение органических соединений и тонкие особенности взаимного влияния атомов. Весьма ценный материал такого рода дают оптические методы, прежде всего спектроскопия и рефрактометрия. Фурановые соединения изучены в этом отношении еще недостаточно. Тем не менее, имеется ряд исследований, результаты которых позволяют сделать новые и важные выводы относительно некоторых структурных особенностей фурана и его производных.

Межатомные расстояния фурана, найденные методом дифракции электронов, оказываются идентичными с длинами соответствующих связей в молекулах бутадиена и цикlopentадиена, что явствует из нижеследующей таблицы:

Таблица 1

Тип связи	Длина связей в Å			
	Фуран	Бутадиен—1,3	Цикlopentадиен	Диоксадиен
$C=C$	1,35(189, 190)	1,35(190)	1,35(190)	1,35(189)
$C-C$	1,46(189)	1,46(190)	1,46(190)	—
$C-O$	1,40(189, 190)	—	—	1,41(189)

Углы между связями оказались равны $C-C-C$ $107 \pm 2^\circ$, $C-C-O$ $109 \pm 3^\circ$ и $C-O-C$ $107 \pm 1^\circ$ (189, 190), что, принимая во внимание нормальные углы между двойными и ординарными связями $C-C$ и угол, образуемый нормальным направлением валентностей кислорода, считающийся равным 105° (191), должно свидетельствовать о наличии известного напряжения в фурановом цикле.

По данным Кольрауша (192), который, однако, принимал в расчет несколько иные, чем указано выше, межатомные расстояния, отклонение от нормальных валентных углов в молекуле фурана составляет $-17^\circ 21'$.

Большинство исследователей (193, 194, 195) приходит к выводу, что инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния фурана и тиюфена подтверждают плоскостную структуру этих систем и принадлежность к классу симметрии C_{2v} . По другим вопросам, связанным со структурой фуранового цикла, выводы различных авторов, основанные на изучении колебательных спектров, носят менее определенный характер. Так например, на основании изучения спектра комбинационного рассеяния фурана Бониппо и Манзони (196) пришли к выводу об отсутствии в псм (равно и в тиюфене) двойных связей $C=C$ и наличии «ароматических бензолподобных колебаний $C-H$ ». В то же время они отмечают, что спектры производных фурана показывают линию связи $C=C$ сильно и резко. «По этому, — заключают авторы, — можно предположить, что фуран представляет собой «ароматическую» систему, а его производные имеют обычную форму с двойными связями». Это относится к гомологам фурана, фурфурулу, этиловому эфиру пироксизовой кислоты и т. д.

Катлин и Вильгельм (197) также нашли, что эта линия этиленовой связи в фуране смещена, однако, имеется полоса 3158 см^{-1} , которая характерна для $C=C-H$ группы.

Рейтц (194, 195) на основании изучения раман-спектров фурана, тиюфена и пиррола пришел к заключению, что по своему характеру молекула фурана диолефиновая. Из сравнения раман-спектров сделан вывод, что степень ароматичности по изменению характеристической этиленовой связи уменьшается в ряду: бензол, тиюфен, пиррол, фуран.

Со своей стороны Кольрауш (192) считает, что интенсивные линии в области 1500 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния фурана и других пятичленных гетероциклов «несомненно принадлежат к сопряженным системам двойных связей, вне зависимости от того, выравнены они или нет», хотя, — заключает он, — пока колебательные спектры не могут дать однозначного ответа на вопрос о структуре этих гетероциклов.

Более поздние исследования инфракрасных спектров некоторых производных фурана, в частности, полиеновых альдегидов и азинов (198), позволили авторам констатировать, что фурановый цикл в этих соединениях обнаруживает наличие двойных связей и что «взнос фурильной группы... эквивалентен приблизительно одной двойной связи». Было отмечено при этом, что инфракрасный спектр фурилполиеновых альдегидов был очень подобен их алифатическим аналогам и характеризовался той же самой системой полос. Следует, в связи с этим, отметить, что в колебательном спектре бензол не обнаруживает характерных частот колебаний ординарных и двойных связей алифатических соединений (199).

Изучение спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях дало, пожалуй, пока наиболее богатый материал для выяснения тонких структурных особенностей фурановых веществ, в частности, при сопоставлении с соответствующими непредельными соединениями жирного ряда.

Сам фуран, так же как и другие пятичленные гетероциклы, дает отчетливую тонкую (бензольную) структуру в области $250\text{ м}\mu$, причем интенсивность длинноволновых полос, сравнительно с ациклическими диенами, очень невелика. Это, по мнению Гиллема и Штерн (200), отражает ароматичность указанных гетероциклов.

К. Хаусер, Р. Кун и сотрудники (201) были, по-видимому, первыми, обратившими внимание на поразительное совпадение спектров фурилполиеновых альдегидов и карбоновых кислот со спектрами соответствующих непредельных алифатических веществ при условии, если сравнивать между собой представителей обоих рядов, имеющих одинаковое полное число двойных связей (n_F). У фурановых веществ при этом учитываются не только двойные связи алифатической цепи и двойная связь карбонильной группы, но и двойные связи фуранового цикла. Оказалось, как это видно из нижеследующей таблицы, что при равных значениях n_F максимумы поглощения соответствующих фурановых и алифатических альдегидов и карбоновых кислот совпадают с более чем удовлетворительной точностью.

На основании этого авторы приходят к выводу, что «фурановый цикл равноценен в рассматриваемых соединениях в оптическом отношении

Таблица 2

Максимумы поглощения (в $m\mu$) полиеновых альдегидов и кислот

С о е д и н е н и е	$n_F = 3$	$n_F = 4$	$n_F = 5$
Метилполиеновые кислоты	261	303	332
Фурилполиеновые кислоты	254	305	337
Метилполиеновые альдегиды	270	316	343*)
Фурановые альдегиды	272	314	350

*) По данным (202)

алифатической системе с двумя конъюгированными двойными связями». Это же отмечали и другие авторы (203).

Такие же результаты были получены в одной из недавно опубликованных работ Блоута (202) о спектрах поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях фурилполиеновых и алифатических непредельных альдегидов и их азинов, причем авторам удалось проследить аналогии спектров альдегидов обоих рядов до соединений, содержащих 8 двойных связей в молекуле. У азинов фурановой серии максимальное поглощение имеет место при несколько более коротких длинах волн, чем у алифатических.

Имеются отдельные работы, сравнивающие спектры фурановых соединений с бензольными.

Еще Кёниг (166) установил, что кривые спектров поглощения фурфурола и фурилакролена обнаруживают большое сходство с соответствующими кривыми бензальдегида и коричного альдегида. Однако в обоих случаях область поглощения фурановых веществ значительно сдвинута в сторону длинных волн. К таким же результатам приводит сопоставление данных Е. Блоута (202) о спектрах поглощения фуранполиеновых альдегидов и Томаса и Бренча (204) о спектрах фенилполиеновых альдегидов. Если фурановый цикл оказывает батохромное действие, приблизительно равное двум сопряженным двойным связям, то соответствующий эффект, obligatory присутствию фенильного радикала, оказывается несравненно слабее. Это и обнаруживается в том, что максимумы поглощения фенилполиеновых альдегидов находятся в значительно более коротковолновой области спектра, чем у их фурановых аналогов (см. табл. 3).

Таблица 3

Главные максимумы поглощения полиеновых альдегидов типа
 $R-(CH=CH)_n-CHO$ (λ_{max} в $m\mu$) (202, 204)

$R \backslash n$	0	1	2	3	4	5	6
Фурил	270	312	346	366	389	412	429
Фенил	244	285	323	355	382	403	425

Нельзя не отметить при этом, что с удлинением конъюгированной системы, т. е. у высших аналогов обоих рядов, различие в положении максимума поглощения постепенно сглаживается.

Из сказанного выше следует, что родоначальные соединения обоих сравниваемых рядов (фуран и бензол) обнаруживают несколько иные спектральные свойства, чем их производные, т. е. те же циклы, но содержащие при ядре заместители, в особенности кратные связи в α -положении к циклу. В последнем случае имеет место нарушение устойчивой электронной структуры соответствующих циклов, что проявляется в известной конъюгации связей цикла с экзоциклическими связями, причем система фурана в большей степени подвержена действию заместителей, чем система бензола.

Все это особенно заметно при сопоставлении данных о молекулярной рефракции соединений обоих рядов. Известно, что по самому своему существу молекулярная рефракция дает (19) «непосредственно меру суммарной поляризуемости всех электронов данной молекулы», или «в рефрактометрических исследованиях мы имеем средство для выяснения жесткости, с которой электроны удерживаются в молекулах». «Жесткость» связей электронов в молекулах бензола и фурана проявляется, в частности, в отсутствии у этих молекул молекулярных экзальтаций, характерных для систем с конъюгированными двойными связями, к которым их можно отнести на основании общепринятых для них структурных формул. Известно, что бензол имеет незначительную депрессию, выявляющуюся при сопоставлении экспериментально найденной молекулярной рефракции с вычисленной из атомных рефракций и инкрементов, исходя из формулы Кекуле ($-0,17$); фуран обнаруживает более значительную депрессию ($-0,761$) (205).









Эти факты не нашли себе еще вполне удовлетворительного объяснения так же, как, впрочем, и весьма низкий дипольный момент фурана (от $\mu = 0,63$ до $0,72 D$ по определению различных авторов (206, 207)), находящийся в явном контрасте с дипольным моментом тетрагидрофурана ($\mu = 1,71 D$) (203) и дивинилового эфира ($\mu = 1,06 D$).

Производные бензола, даже такие, как алкилгомологи, обнаруживают уже появление некоторой, правда, незначительной экзальтации. Так например, EMR_D толуола $+0,14$, m -ксилола $+0,36$, симметричного триметилбензола $+0,60$, анилина $+0,55$ и т. д.; у гомологов фурана влияние заместителя проявляется в уменьшении депрессии: EMR_D α -метилфурана $-0,46$, 2,5-диметилфурана $-0,24$ и т. д. (205). Мы не рассматриваем здесь отдельные случаи, когда замещение не вызывает подобного эффекта, или, наоборот, приводит к некоторому увеличению депрессии (как это имеет место у нескольких галондопроизводных фурана).

Наличие при ядре заместителя с одной двойной связью или же, особенно, с сопряженной системой подобных связей, обуславливает значительную экзальтацию молекулярной рефракции, что наблюдается как у соответствующих производных бензола, так и фурана. Величина этой экзальтации свидетельствует о том, что она обязана своим происхождением не только экзоциклической системе двойных связей, но и влиянию самих циклов, которые проявляют себя в этих случаях также в какой-то мере как ненасыщенные системы. Нетрудно, однако, видеть, что доля, вносимая циклом в общую экзальтацию молекулы, различна у производных фурана и бензола. Это особенно хорошо заметно при сопоставлении данных об удельной экзальтации (ES_D) (209) и молекулярной экзальтации (EMR_D) ряда аналогичных производных бензола и фурана и алифатических веществ, приведенных в таблицах 4 и 5.

В полном соответствии с этим находятся также и данные об экзальтационных дисперсиях в фурановом и бензольном рядах. Так например, Хьюз (205) нашел, что сходство в экзальтационных дисперсиях сохраняется только у таких производных бензола и фурана, которые содержат простые заме-

Молекулярные и удельные экзальтации некоторых бензольных и фурановых производных

№№ п/п	СОЕДИНЕНИЕ	Число экзотик- лич. двойн. связей	EMR _D	EΣ _D	№№ п/п	СОЕДИНЕНИЕ	Число экзотик- лич. двойн. связей	EMR _D	EΣ _D
1	$C_6H_5COOC_2H_5$	1	0,82	0,49(210)	1		1	0,92	0,66(205)
2	$C_6H_5COC_2H_5$	1	0,74	0,48(211)	2		1	0,89	0,72(211)
3	C_6H_5CHO	1	1,07	1,01(210)	3		1	1,61	1,69(205)
4	$C_6H_5-CH=CH_2$	1	1,27	1,13(210)	4		1	1,69	1,73(205)
5	$C_6H_5-CH=CH-COO-C_2H_5$ (транс)	2	3,69	2,10(210)	5		2	4,48	2,70(205)
6	$C_6H_5-CH=CH-COC_2H_5$	2	4,13	2,58(210)	6		2	5,12	3,41**)
7	$C_6H_5-CH=CH-CHO$	2	4,54	3,44(210)	7		2	5,7	4,67(212)
8	$C_6H_5-(CH=CH)_2COOC_2H_5$	3	9,06	4,48*)	8		3	11,25	6,94

*) Вычислено на основании литературных данных (213)

**) По данным автора

Молекулярные и удельные экзальтации некоторых алифатических соединений

№№ п/п	СОЕДИНЕНИЕ	Число двойных связей	EMR _D	EΣ _D
1	CH ₃ CH ₂ —CH ₂ —CHO	1	0,0	0,0
2	CH ₃ —CH=CH—COOC ₂ H ₅	2	0,65	0,49(209)
3	CH ₃ —CH=CH—CO—CH ₃	2	0,84	1,13(209)
4	CH ₃ —CH=CH—CHO	2	1,30	1,85(209)
5	CH ₃ —(CH=CH) ₂ —COOC ₂ H ₅	3	3,43	2,44(214)
6	CH ₃ —CH=CH—CH=CH—CO—CH ₃	3	3,68	3,34(214)

стителю (Cl, Br, CH₃), то есть в случаях, когда имеется слабое воздействие последних на цикл. Влияние заместителя, содержащего кратную связь в α-положении к циклу в боковой цепи, проявляется в фурановой серии в значительно большей степени, чем в бензольной, что может быть пояснено следующей таблицей:

Таблица 6

Процент экзальтации дисперсии в бензольной и фурановой сериях (εΣ_γ—εΣ_α)

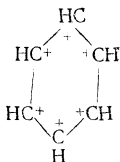
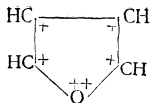
	—H	—Cl	—Br	—CH ₃	—COOC ₂ H ₅	—CH=CH ₂	—CH=CH— —COOC ₂ H ₅	—CH=O
Бензольная серия . .	7	10	11	11	26	45	105	49
α-фурановая серия .	—6	1,2	1,0	10	48	79	227	110

Автор отмечает также, что указанные величины экзальтации фурановых производных с ненасыщенными заместителями оказываются выше, чем у соответствующих простых этиленовых производных, содержащих те же ненасыщенные группировки.

Все изложенное выше свидетельствует о том, что электронная система фуранового цикла является более лабильной, чем у бензола. Наличие в фурановом цикле системы конъюгированных двойных связей обнаруживается как химическими, так и физическими методами несравненно отчетливее, чем в бензольном цикле; в этом и других свойствах фурановых веществ проявляется их близость ко многим родственным по структуре простейшим непредельным соединениям.

С точки зрения современных электронных представлений в органической химии присущие фурановому циклу особенности, проявляющиеся в свойствах веществ этого ряда, должны быть связаны с определенным состоянием связей в нем.

Если «ароматический» характер бензола объясняется полной симметричностью его молекулы, компланарностью связей и полным взаимным перекрыванием облаков всех шести π-электронов, что приводит к выравниванию связей, то, как это явствует из всего изложенного выше, у фуранового цикла подобные возможности отсутствуют. Хотя молекула фурана имеет плоское строение, атомы в цикле не равноценны и связи не выравнены. Тем не менее, известная аналогия с бензолом может быть усмотрена и в молекуле фурана, если допустить, что неподеленная пара электронов гетероатома (кислорода) принимает участие во взаимодействии с π-электронами углеродных атомов цикла. В этом случае два неподеленных электрона кислорода должны трактоваться как π-электронная пара. Этим создается подобный бензолу электронный секстет π-электронов.



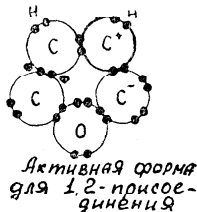
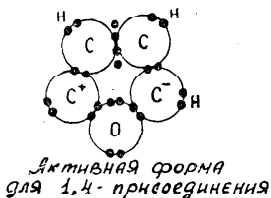
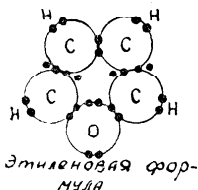
Однако, в отличие от бензола, в молекуле фурана 6 π -электронов приходится на 5 σ -связей. Кроме того, обобществление π -электронов в случае фурана должно быть менее полным; не может быть также характерной для бензола полной тождественности связей, что относится и к их прочности.

Таким образом, хотя и создается электронная система, внешне подобная бензольной, свойства ее должны оказаться своеобразными и существенно отличаться от таковых у бензола.

Хьюккель (205) убедительно показал, что электронный секстет пятичленных гетероциклов отнюдь не может быть равноценен секстету бензола. Например, реакции солеобразования должны протекать здесь только с разрушением секстета, а следовательно, и исчезновением всех присущих таким циклам «ароматических» свойств. Этим, в частности, удачно объясняется и особая чувствительность фуранов к кислотам и несколько большая устойчивость таких из них, в которых наличие электроотрицательных групп в α -положении ослабляет донорные свойства кислородного атома фуранового ядра.

В связи со сказанным заслуживает известного внимания догадка Бониньо (196) о том, что пониженный дипольный момент фурана, сравнительно с тетрагидрофураном, объясняется некоторым смещением электронов кислородного атома, что может иметь место, если неподеленная пара электронов кислорода действительно взаимодействует с π -электронами углеродных атомов цикла. Кстати, можно упомянуть, что центрической формулой Вамбергера (216) в некоторой мере предугадывались указанные выше представления об электронном секстете.

В заключение можно отметить, что имеется ряд попыток объяснить многие реакции фурановых веществ с помощью представления о смещении электронной плотности в цикле. Так например, Хьюз (205) считал возможным следующим образом изобразить распределение электронов в молекуле фурана для случаев наиболее типичных для него реакций присоединения в положение 1,2 и 1,4:



Нельзя не заметить, что подобные схемы так же, как и с использованием изогнутых стрелок, если они не подкреплены опытными данными, имеют сугубо умозрительный характер.

Однако приведенные выше фактические данные показывают, что уже в настоящее время, с помощью новых экспериментальных средств, достигнуты значительные успехи в деле изучения тонкой электронной структуры фурановых соединений и других пятичленных гетероциклов и объяснения

многих характерных особенностей этих веществ, что является залогом дальнейшей плодотворной работы в этой области.

Номенклатура фурановых соединений

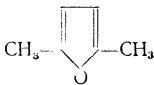
В основе названия любого фуранового соединения лежит наименование самого фуранового цикла или производных от него радикалов. В самом фурановом цикле различаются неравноценные по своему относительному положению атомы углерода, которые принято обозначать цифрами или буквами греческого алфавита



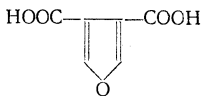
Простые производные фурана могут рассматриваться как фуран, у которого водород при тех или иных атомах углерода замещен на углеводородные или иные радикалы и группы. Например,



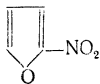
α - (или 2-) метилфуран



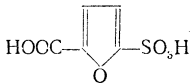
α, α' - (или 2,5-) диметилфуран



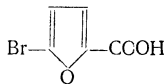
фуран-3,4 (или β, β' -) дикарбоновая кислота



α - (или 2-) нитрофуран



фуран-2-карбоновол-5 сульфокислота



5-бромфуран-2-карбон-вая кислота

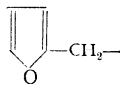
В иных случаях, когда фурановый цикл связан с более или менее длинной углеводородной цепью, удобнее рассматривать подобные соединения, как результат замещения атомов водорода в подобной цепи на фурановые радикалы. Приняты следующие обозначения различных подобных радикалов:



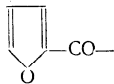
α - (или 2-) фурил-



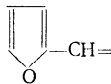
β - (или 3-) фурил-



α - (или 2-) фурфурил



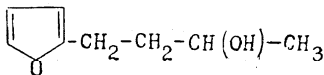
α - (или 2-) фурилл-



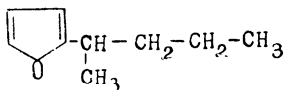
α - (или 2-) фурфуриден-

Нетрудно видеть, что здесь соблюдается аналогия с названиями радикалов, принятыми для ряда бензола (фенил-, бензил-, бензоил-, бензилиден-.)

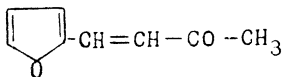
Таким образом, название более сложного соединения ряда фурана может быть образовано с использованием указанных выше радикалов, что поясняется нижеследующими примерами:



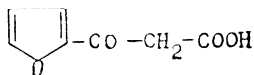
1- (α -фурил) бутанол-3



2-(2-фурил) пентан



2-фурурилиденацетон



2-фурилукусная кислота

Аналогичным образом выводятся названия для соединений, содержащих гидрированный фурановый цикл. Наименования радикалов в этих случаях следующие: α -тетрагидрофурил-, β -тетрагидрофурил-, α -тетрагидрофурурил- и т. д.

В ряде случаев укоренились тривиальные названия, которые обычно и употребляются. Так например, α - (или -2-) фуранкарбоновая кислота называется пирослизевой, α - (или -2-) метилфуран — силваном, фурил-2-альдегид—фуруролом и т. д.

Литература

1. А. М. Бутлеров, избранные работы, изд. АН СССР, 1951, стр. 456
2. Houton Labillardiere, Ann. Chim. Phys. (2) 9, 365 (1818)
3. I. Dobereiner, Ann., 3, 141 (1832)
4. I. Stenhouse, Ann., 35, 301 (1840)
5. G. Fownes, Ann., 54, 66 (1845)
6. A. Cahours, Ann., 69, 82 (1849)
7. H. Limpricht, Ber., 3, 90 (1870)
8. Гудков, Ber., 3, 425 (1870); А. Энгельгардт, ЖРФХО, 2, 130 (1870),
9. H. Limpricht, Ber., 2, 211 (1869)
10. А. Baeyer, Ber., 10, 1358 (1877)
11. И. Кононников, ЖРФХО, 15, 461 (1883)
12. H. Schiff, Ber., 10, 773 (1877)
13. А. Павлинов, Е. Вагнер, Ber., 17, 1967 (1884)
14. W. Marckwald, Ber., 21, 1398 (1883)
15. B. Tollens, W. Stone, Ann., 249, 227 (1888)
16. B. Tollens, Ber., 33, 143 (1900)
17. М. Макуенне, Ann., chim., phys; (6), 22, 76, 91 (1891)
18. C. Harries, Ber., 34, 1496 (1901)
19. А. Ремик, «Электронные представления в орг. химии», изд. ин. лит, 1950, стр. 179 485, 487.
20. G. Wright, H. Gilmean, Ind. Eng. Chem., 40, 1517 (1948)
21. O. Diels, Alder, Ann., 490, 243 (1931)
22. O. Diels, Alder, Naujoks, Ber., 62, 554 (1929)
23. R. Woodward, H. Baer, J. Am. Chem. Soc., 70, 1161 (1948)
24. J. Berson, R. Swidler, J. Am. Chem. Soc., 75, 1721 (1953)
25. K. Alder, Backendorf, Ann., 535, 101 (1938)
26. R. Paul, Bull. Soc. Chim., 10, 163, (1943); C. A. 38, 3978 (1944)
27. R. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 62, 1478 (1940)
28. O. Diels, Alder, Nienburg, Schmalbeck, Ann., 490, 243 (1931)
29. F. Biltz, L. Nisholl, Am. Pax. 2433645 и 2406657; C. A. 42, 2137 (1948); 41, 309 (1947)
30. O. Diels, Olsen, I. prakt. Chem. (2), 156, 285 (1940)
31. L. Butz, J. Am. Chem. Soc., 57, 1314 (1935)
32. K. Alder, C. Schmidt, Ber., 76, 183 (1943); C. A. 37, 4702 (1943)
33. Van Campen, Johnson, J. Am. Chem. Soc., 55, 430 (1933)

34. W. Herz, J. Am. Chem. Soc., 68, 2732 (1946)
35. K. Alder, Rickert, Ber., 70, 1354 (1937)
36. K. Hofmann, C. Chen, A. Bridgwater, A. Axelrod, J. Am. Chem. Soc., 69, 191 (1947)
37. K. Hofmann, A. Bridgwater, A. Axelrod, J. Am. Chem. Soc., 71, 1253 (1949)
38. K. Hofmann, брит. пат. 615908; C. A., 43, 5805 (1949)
39. K. Hofmann, ам. пат. 2527421, C. A., 45, 2982 (1951)
40. K. Hofmann, J. Am. Chem. Soc., 66, 51 (1944)
41. K. Hofmann, ам. пат. 2432016, C. A., 42, 1969 (1948)
42. D. Mowry, J. Am. Chem. Soc., 69, 573 (1947)
43. С. Шерлин, А. Берлин, Т. Серебренникова, Ф. Рабинович, ЖОХ, 7 (1938)
44. Органические реакции, сб. 4., стр. 86, Изд. ин. лит. 1951
45. R. Paul, Compt. rend., 208, 1028 (1939); Bull. soc. chim. France, 10, 163 (1943)
46. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, J. Fakstorp, Acta chemica Scand., 2, 109 (1948)
47. G. Woods, H. Sanders, J. Am. Chem. Soc., 68, 2483 (1946)
48. D. Jones, ам. пат. 2475097; C. A. 43, 7970 (1949)
49. J. Fakstorp, D. Raleigh, L. Schniepp, J. Am. Chem. Soc., 72, 869 (1950)
50. N. Clauson-Kaas, ам. пат. 2514026; C. A. 44, 8375 (1950)
51. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, K. Glens, Acta chem. Scand., 6, 531, (1952)
52. F. Limborg, N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand., 7, 234 (1953)
53. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, ДАН СССР 126,99(1959)
54. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, Acta Chem. Scand., 1, 619 (1947)
55. N. Elming, N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand., 6, 867 (1952)
56. N. Clauson-Kaas, F. Nadenkov, Acta Chem. Scand., 9, 14 (1955)
57. N. Elming, N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand., 10, 744 (1956)
58. N. Elming, Acta Chem. Scand., 10, 1664 (1956)
59. A. Klopp, G. Wright, J. Org. Chem., 4, 142 (1939)
60. T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 15, 1124 (1932)
61. Runde, E. Scott, Johnson, J. Am. Chem. Soc., 52, 1284 (1930)
62. T. Reichstein, Ber., 63, 749 (1930)
63. Q. Schenk, Ber., 77 B, 661 (1944)
64. A. Dunlop, Mnd. Eng. Chem., 40, 209 (1948)
65. W. Penn, British Plastics, 16, N 182, 286 (1944)
66. R. Lutz, F. Wilder, J. Am. Chem. Soc., 56, 978 (1934)
67. B. Freure, J. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 53, 1142 (1931)
68. H. Gilman, H. Yale, J. Am. Chem. Soc., 72, 3593, (1950)
69. J. Kolesman, W. Stillman, ам. пат. 2490006, C. A. 44, 1543 (1950)
70. J. Rines, Rec. trav. chim., 51 349 (1932), C. 1932, 1, 2469
71. S. Komatsu, M. Masamoto, C., 1930, 11 2865
72. H. Pringsheim, H. Noth, Ber., 53 114 (1920), C. 1920, 1, 427
73. K. Alexander, L. Hainer, L. Schniepp, J. Am. ChSoc., 73, 2725 (1951)
74. А. А. Пономарев, В. А. Афанасьев, Н. И. Курочкин, ЖОХ, 23, 1426 (1953) ДАН СССР, 87, 983 (1952)
75. Б. А. Павлов, ДАН СССР, 19, 497 (1938)
76. L. Schniepp, Geller, Van Korf, J. Am. Chem. Soc., 69, 672 (1947)
77. J. Pierser, C. Parks, J. Am. Chem. Soc., 51, 3384 (1929)
78. W. Kaufmann, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 45, 3099 (1923)
79. H. Euler, H. Hasselquist, U. Loov, Arkiv i kemii, mineralogi, geologi 1948, 25B, N 10,6
80. R. Haas, брит.пат. 410148; C., 1934, 11, 2284
81. P. Lefrançois, Yowa, state Coll. J. Sci., 19, 41 (1944); C. A. 39, 663 (1945)
82. M. Stewart, ам. пат. 2400959, C. A. 40, 4860 (1946)
83. T. Kariyone, J. Pharm. Soc. Japan, 1925, № 515, 1; C., 1925, 1, 2376
84. H. Burdick, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 56, 438 (1934)
85. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, Ученые записки СГУ 43, 53 (1956)
86. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, И. А. Маркушина, К. Санунар, ДАН, 43, 297 (1953); ЖОХ, 27, 110 (1957)
87. А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова, Успехи химии, 20, 589 (1951)
88. K. Alexander, L. Hainer, J. Am. Chem. Soc., 72, 5506 (1950)
89. R. Rallings, J. Smith, J. Chem. Soc., 1953, 618
90. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, ЖОХ, 27, 1075 (1957)
91. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, А. Л. Пешехонова, В. П. Решетов, ЖОХ, 27, 1369 (1957)
92. А. А. Баландин, А. А. Пономарев, ДАН СССР, 100, 917 (1955)
93. А. А. Баландин, А. А. Пономарев, ЖОХ, 26, 1146 (1956)

94. F. Semmler, Ber. 39, 726 (1906)
95. I. Kasiwagi, Bull. Chem. Soc. Japan, I, N 5, 90 (1926)
96. H. Smith, J. Fuzek, J. Am. Chem. Soc., 71, 415 (1949)
97. Д. Уэланд, Теория резонанса, Изд. ин. лит., 1948, стр. 85, 87, 94, 95.
98. H. Hill, Hartshorn, Ber., 18, 448 (1885)
99. H. Hill, Jackson, Proc. Am. Acad. Ar. Sci., 24, 320 (1889)
100. H. Gilman, Vanderwal, Rec. trav. Chim., 52, 267 (1933)
101. H. Gilman, N. Galloway, J. Am. Chem. Soc., 55, 4197 (1933)
102. N. Calloway, Chem. Rev., 17, 34 (1935)
103. H. Gilman, N. Calloway, R. Burtner, J. Am. Chem. Soc., 57, 906 (1935)
104. H. Gilman, R. Burtner, J. Am. Chem. Soc., 57, 909 (1935)
105. Я. Л. Гольдфарб, Л. М. Сморгонский, ЖОХ, 8, 1523 (1938)
106. И. Л. Кондаков, Bull. Soc. chim. (3), 7, 576 (1892); ЖРФХО, 26, 12 (1896)
107. С. Г. Крапивин, Бюлл. Моск. Об-ва естеств. I (1908)
108. Ч. Томас, «Безвод. хлор. алюминий в орг. химии», 754, Изд. ин. лит., 1949
109. H. Berge, Ber., 67, 238 (1934)
110. H. Hill, Palmer, J. Am. Chem. Soc. 10, 373 (1888)
111. А. П. Терентьев, Вестник МГУ, 6, 9 (1947)
112. А. П. Терентьев, Л. А. Казина, ЖОХ, 18, 723 (1948)
113. А. П. Терентьев, Л. А. Казина, ЖОХ, 19, 527 (1949)
114. А. П. Терентьев, Л. А. Казина, А. М. Туровская, Вестник МГУ, 10, 159 (1948)
115. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, ДАН СССР, 67, 859 (1949)
116. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, ЖОХ, 21, 704 (1951)
117. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, ДАН СССР, 65, 4, 513, (1949)
118. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, Р. А. Грачева, ЖОХ, 23, 1132 (1953)
119. H. Gilman, G. Wright, J. Am. Chem. Soc., 52, 1170 (1930)
120. Л. А. Яновская, ДАН СССР, 71, 693 (1950)
121. E. I. du Pont de Nemours & Co.; брит. пат. 611851, С. А. 43, 3041 (1949)
122. T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 13, 345 (1930)
123. R. Adams, E. Montgomery, J. Am. Chem. Soc., 46, 1518 (1924)
124. H. Gilman, G. Wright, J. Am. Chem. Soc., 55, 3302 (1933)
125. W. Chute, W. Orchard, G. Wright, J. Org. Chem., 6, 157 (1941)
126. G. Marini-Betollo, L. Paolini, Gazz. chim. ital. 75, 78 (1945); С. А. 41, 3444 (1947)
127. G. Roeder, N. Vlas, Ber., 47, 2748 (1914)
128. Ф. Уитмор, «Органические соединения ртуты» ОНТИ, 1938, 207 и сл., 176 и сл.
129. Назаров и Нагибина, Изв. АН СССР, серия химич. 1946, 641
130. Dupelli, Marini, Gazz. chim. ital., 67, 312 (1937)
131. R. F. Holdren, J. Am. Chem. Soc., 69, 464 (1947)
132. Гетероциклические соединения, том I. Изд. ин. лит. 1953, стр. 115 и сл.
133. A. Morton, The chemistry of Heterocyclic compounds New-York. 1946, 11
134. A. Karvonen, Ber. 42, 687 (1909)
135. C. Harries, Ber. 31, 37 (1898)
136. D. Young C. Allen, Organic Syntheses, 16, 26 (1936)
137. F. Dietrich, C. Paal, Ber., 20, 1085 (1887)
138. В. Ф. Кучеров, ЖОХ, 20, 1885 (1950)
139. М. И. Ушаков, В. Ф. Кучеров, ЖОХ, 14, 1080 (1944)
140. R. Pummer, Comp. Ber., 56, 999 (1923)
141. H. Teunissen, Rec. trav. chim., 49, 784 (1930)
142. I. Nishihama, M. Imoto, C. A., 44, 8859 (1950)
143. I. Nishihama, M. Imoto, C. Asawa, J. Soc. Chem. ind. Japan, 45, 406 (1946)
144. I. Nishihama, M. Imoto, M. Taniyama, J. Soc. Chem. ind. Japan, 46, 119 (1943)
145. E. Kehrger, P. Igler, Ber., 32, 1176 (1899)
146. E. Kehrger, Ber., 34, 1263 (1901)
147. F. Brensch, E. Ulusoy, C. A., 42, 5850 (1948)
148. F. Leger, H. Hibbert, Can., J. Res., 168, 68 (1938)
149. М. И. Ушаков, В. Ф. Кучеров, ЖОХ, 14, 1073 (1944)
150. E. Kehrger, E. Hofacher, Апп., 294, 165 (1897)
151. Н. М. Кижнер, ЖОХ, 1, 1212 (1931)
152. R. Paul, Angew. chem., 63, 13, 301 (1951)
153. Ю. К. Юрьев, Ученые записки МГУ, 79, 176 (1945)
154. Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 6, 972, 1669 (1936)

155. Ю. К. Юрьев, З. Я. Букшпан, Н. А. Львова, В. А. Тронова, ЖОХ, 11, 1128 (1941)
156. Ю. К. Юрьев, Л. Е. Александрович, ЖОХ, 19, 1730 (1949)
157. Ю. К. Юрьев, Г. Кондратьева, А. Карташевский, ЖОХ, 22, 513, (1952)
158. Ю. К. Юрьев, В. А. Тронова, ЖОХ, 10, 31 (1940)
159. Ю. К. Юрьев, Т. Б. Дубровина, Е. П. Трегубов, ЖОХ, 16, 844 (1946)
160. Ю. К. Юрьев, и др., ЖОХ, 7, 267, 2945 (1937)
161. Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 8, 116, 1934 (1938)
162. Ю. К. Юрьев, В. И. Базан, А. Н. Есафова и др., ЖОХ, 10, 1839 (1940)
163. Ю. К. Юрьев, И. К. Коробницца, М. И. Кузнецова, ЖОХ, 20, 1493 (1950)
164. Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 16, 861 (1946)
165. H. Schiff, Ann., 201, 355 (1880)
166. W. König, J. prakt. Chem. (2), 88, 193 (1913)
167. H. Lurke, Über die Bildung von Pyrrol-und Pyridin-derivaten aus Furfurol, Diss., Ber., 1939
168. Синтезы органических соединений, Изд. АН СССР, сб. 1, стр. 120
169. I. Stenhouse, Ann., 156, 200 (1870)
170. H. Schiff, Ann., 239, 349 (1887)
171. W. König, J. prakt. Chem. (2), 72, 555 (1905)
172. Th. Zincke, G. Muhlhausen, Ber., 38, 3824 (1905)
173. И. А. Трефилев, Украинский химич. журнал, т. 1, кн. 2, 122 (1925)
174. П. Ф. Калынь, С. А. Гиллер, М. В. Тарвиц, Изв. АН Латв. ССР, № 3, (44) 443 (1951)
175. E. Nielsen, Ind. Eng. Chem., 41, 365 (1949)
176. N. Hellstrom, C. A., 43, 1271 (1949)
177. H. Adkins, «Reactions of Hydrogen with Organic Compounds...» Madison, 1946
178. Амер. пат. 2097493; С. А., 32, 193 (1938)
179. Н. А. Орлов, О. Н. Радченко, ЖПХ, 9, 249 (1936)
180. C. Price, E. Charin и др. J. Am. Chem. Soc. 63, 1857 (1941)
181. P. Iannasch, A. Bartels, Ber., 31, 1716 (1898)
182. P. Iannasch, A. Rathjen, Ber., 32, 2391 (1899)
183. J. Norris; B. Sturgis, J. Am. Chem. Soc., 61, 1413 (1939)
184. Л. И. Каштанов, ЖОХ, 2, 515, (1932)
185. В. И. Кузнецов, ЖОХ, 9, 2263 (1939)
186. В. И. Кузнецов, ЖОХ, 16, 187 (1946)
187. В. И. Кузнецов, ЖОХ, 12, 631 (1942)
188. Ф. Рунге, «Магнийорганические соединения», ОНТИ, 1937, 226
189. J. Beach, J. Chem. Phys., 9, 54 (1941)
190. V. Schomaker, L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 61, 1777 (1939)
191. I. A. Porle, Proc. Royal Soc., A., 202, 323 (1950)
192. К. Кольрауш, «Спектры комбинационного рассеяния», Изд. ин. лит. 1952, стр. 302.
193. H. Thompson, R. Temple, Trans. Faraday Soc., 41, 27 (1945)
194. Reitz, Z. physik. Chem., B, 33, 179 (1936)
195. Reitz, Z. Physik. Chem. B, 38, 275 (1937)
196. G. Bonino, R. Manzoni-Auside, Z. phys. Chem., 25, 327 (1934)
197. Catlin, Wilhelm, Iowa state Coll. J. Sci. 10, 135 (1936)
198. E. Blout, M. Fields, R. Karplus, J. Am. Chem. Soc., 70, 194 (1948)
199. М. В. Волькенштейн, М. Л. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, 232, ГИЗ, 1949
200. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения орг. соединений, ИЛ, 1957, стр. 188.
201. K. Hausser, R. Kuhn и др. Z. phys. Chem., 29B, 378 (1935)
202. E. Blout, M. Fields, J. Am. Chem. Soc., 70, 189 (1948)
203. N. Maxim, I. Focsaeanu; C. A., 42, 5342 (1948)
204. J. Thomas, Branch, J. Am. Chem. Soc., 75, 4793 (1953)

205. E. Hughes, J. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 53, 737 (1931)
206. E. Hunter, I. Partington, J. Chem. Soc., 1931, 2062
207. B. Harris, R. le Fevre, E. Sullivan, J. Chem. Soc., 1953, 1622
208. C. Smyth, W. Walls, J. Am. Chem. Soc., 54, 3230 (1932)
209. K. Auwers, Eisenlohr, J. prakt. Chem. (2), 84, 1 (1911)
210. K. Auwers, Ber., 45, 2764 (1912)
211. K. Auwers, Ann., 408, 212 (1915)
212. V. Grignard, Traite de chim. org. Paris, 1945, Vol. 18, 49
213. Справочник химика, т. II, Госхимиздат, 1951
214. K. Auwers, Eisenlohr, J. prakt. Chem. (2), 84, 37—121 (1911)
215. В. Хюккель, Теоретич. основы орг. химии, изд. 7-е, т. 1, 512—513, ИЛ, 1955
216. E. Bamberger, Ann., 273, 373 (1893)
-

ЧАСТЬ II

СИНТЕЗЫ

1. ПОЛУЧЕНИЕ ФУРАНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПРИРОДНЫХ ПРОДУКТОВ

В природе, главным образом, в растительном мире, весьма распространены продукты, родственные фурановым веществам или являющиеся первичным материалом для синтеза последних. Вместе с тем, известны также факты присутствия в растениях фурановых соединений в свободном виде. Так например, фуран-3-карбоновая кислота встречается в корне одного из американских видов бересклета *Evonymus atropurpurens* и в корне фасоли многоцветковой *Phaseolus multiflorus* Link (1, 2). В эфирном масле губоцветного растения *Elsholtzia Cristata* Wild содержится так называемый *Elsholtzia* — кетон, который, как было показано Асахина (3), представляет собой 2-изовалероил-3-метилфуран. Основной частью эфирного масла восточно-азиатского травянистого растения *Perilla frutescens* является 3-(4-метил-3-пентенил) фуран или периллон (4). Из некоторых видов травянистых растений семейства сложноцветных *Carlina acaulis* и *Carlina thistle* была извлечена (5) окись карлина, оказавшаяся 1-фенил-3-(α -фурил) пропином и т. д.

Наконец, в близком родстве с фурановыми соединениями находится обширная группа встречающихся в природе ненасыщенных γ -лактонов, к производным которых принадлежат, в частности, сердечные глюкозиды дигиталисстрофанта, протеанемонин, пеницилловая кислота и т. д. Многие из этих веществ обнаружили сильное и разностороннее физиологическое, а в ряде случаев и бактерицидное действие.

Структурно близок к фуранам и витамин С (аскорбиновая кислота). Наибольшее значение имеет, конечно, то, что генетически фурановые вещества тесно связаны с широко распространенными в живой природе углеводами, в особенности с простыми сахарами — пентозами и гексозами. Следует отметить, что многие из них по строению, а именно: в циклической форме (фуранозы) напоминают фураны, так как содержат пятичленный кислородсодержащий гетероцикл.

В результате легкотепловой интрамолекулярной дегидратации гексозы и пентозы превращаются в оксиметилфурфурол и фурфурол, из которых наибольшее практическое значение имеет последний.

Фурфурол, или α -фуриальдегид, занимает уникальное положение среди других фурановых соединений, являясь, по существу, единственным массовым фурановым продуктом, получаемым из природного сырья как в лаборатории, так и в промышленных масштабах. Благодаря этому, а также своей высокой химической активности, фурфурол в химии фурановых веществ играет роль первичного материала для получения большинства других производных фурана.

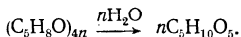
Вследствие своеобразного химического характера и относительной доступности, фурфурол за сто с лишним лет со времени своего открытия

явился объектом многочисленных исследований; последние особенно усилились и приобрели характер разностороннего и систематического изучения с начала промышленного его производства. Именно за последние тридцать лет фурфурол и многие другие фурановые соединения проложили себе путь в технику, где были найдены разнообразные способы их применения. Вместе с тем, изучение химических превращений фурфурола, прежде всего при каталитическом гидрировании, позволило обнаружить широкие перспективы, открывающиеся при использовании этого продукта в качестве нового вида химического сырья для промышленности органического синтеза.

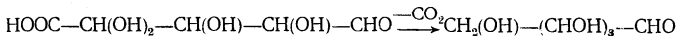
Уже первые опыты (6—9) показали, что сырьем для получения фурфурола являются вещества растительного происхождения: отруби, крахмал, овсяная мука, рис, рожь и т. д. Фурфурол образуется при обработке их минеральными кислотами и нагревании. Вскоре были обнаружены и другие пригодные для производства фурфурола материалы. Оказалось, что фурфурол может быть получен при соответствующей обработке пентоз (ксилоза, арабиноза (10), пентозанов и различных природных продуктов, содержащих пентозаны (вишневый клей, гуммиарабик (11), древесная камедь (12), стебли и оболочка зерен различных растений, древесина, мхи, лишайники и т. д.). Наконец, было установлено, что уроновые кислоты (13, 14) и различные гемицеллюлозы также образуют фурфурол при действии кислот.

Вследствие такого многообразия исходного сырья в свое время его делили на две группы: 1) пентозы и 2) «фурфуроиды»; к последним были отнесены все остальные перечисленные материалы. Подобная классификация имеет только историческое значение, так как в настоящее время известно, что источником фурфурола являются пентозы, независимо от того, используются ли они как таковые, или образуются промежуточно при гидролитическом расщеплении сложных растительных продуктов.

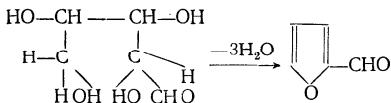
Таким образом, процесс образования фурфурола из различного растительного сырья состоит, прежде всего, в гидролизе содержащихся в нем пентозанов до пентоз, которые далее превращаются, в фурфурол.



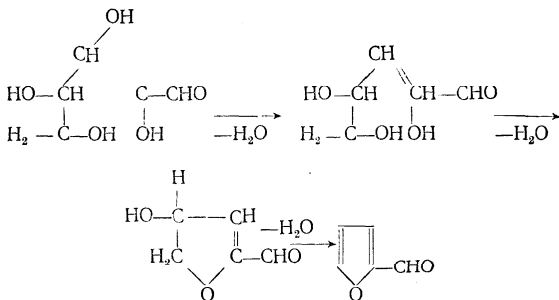
Точно так же и уроновые кислоты предварительно превращаются в пентозы в результате декарбоксилирования (15, 16):



Дальнейшее превращение пентоз в фурфурол состоит в их дегидратации с отщеплением трех молекул воды, что может быть выражено следующей общей схемой:



В действительности, реакция образования фурфурола из пентоз, по-видимому, несколько сложнее, чем указано выше. Некоторые авторы (17) полагают, что механизм реакции связан с образованием промежуточного β-оксидигидрофуранового альдегида, то есть, что циклизация происходит на ранней ступени реакции.



Подобная точка зрения основывается, в частности, на факте, что гексозы под влиянием минеральных кислот образуют только 5-оксиметилфурфурол, а изомерный ему 2-фурилоксинукусный альдегид при этом не возникает; между тем, последний должен был бы тоже получаться при ином механизме реакции.

Кроме того, о том, что образование фурфурола не есть результат простой дегидратации, свидетельствует и тот факт, что обычные дегидратирующие средства ($\text{ZnCl}_2, \text{P}_2\text{O}_5$) при действии на ксилозу не вызывают образования фурфурола.

Известны также способы получения фурфурола, исходя из фурановых соединений. Так например, фурфурол образуется при окислении фурфурилового спирта бензохиноном в присутствии тр. $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Al}$ (18) или наряду с метилфураном при пропускании фурфурилового спирта над нагретым глиноземом (19); фуран по реакции Гаттермана с цианистым водородом также превращается в фурфурол (20).

Однако все эти способы не имеют никакого практического значения, т. к. исходные продукты для подобных синтезов сами приготавливаются из фурфурола.

В лабораторной практике фурфурол может быть с успехом получен как из самих пентоз, так и из пентозансодержащих растительных материалов (подсолнечная лузга, овсяная шелуха, кукурузные початки и т. д.) при кипячении их с разбавленными минеральными кислотами (главным образом, серной и соляной (21)). В производственных условиях не все виды сырья пригодны, прежде всего, по экономическим соображениям, и выходы фурфурола, как правило, оказываются несколько ниже лабораторных. При всем этом приемлемым сырьем для производства фурфурола может служить множество разнообразных малоценных растительных материалов, главным образом, отходов сельского хозяйства, лесной и лесохимической промышленности. Нижеследующая таблица (см. табл. I), составленная на основании данных В. В. Челинцева и А. Ф. Воробьевой (22), а также других русских и иностранных источников (23—26), дает представление о лабораторных и промышленных выходах фурфурола из различного вида сырья.

По американским данным (27), потенциальный выход фурфурола из различных видов сырья значительно выше (см. таблицу 2).

В настоящее время фурфурол производится или на специальных фурфурольных заводах, являясь в этом случае основным целевым продуктом, или в качестве побочного продукта при различного рода переработке растительного сырья (преимущественно древесины), связанной с гидролизом последнего.

Поскольку подробное описание технологии заводского производства фурфурола, а также и обзор работ в этом направлении отечественных и иностранных авторов, содержится в ряде монографий (24, 28, 29) и неко-

Таблица 1

Выход фурфурола в %/о к сухому материалу

Наименование сырья	Лабораторный	Промышленный
Овсяная шелуха	14,4	10—11
Початки кукурузы	11—13	11
Подсолнечная лузга	11,8	11
Хлопковая шелуха	7,2	9,6
Отжатая свекловица и выжатый сахарный трост- ник	—	9,6
Рисовая шелуха	6,9	6,1
Ячменная шелуха	—	6,5—7,1
Солома зерновых хлебов	6,7	6,0
Овсяная солома	—	6,0
Рисовая солома	—	6,0
Ржаная солома	6,8—9,3	6,0
Льняная солома	9,0	6,0
Пшеничная солома	—	7,0
Скорлупа бразильских орехов	—	6,0
Виноградные лозы	7,0	—
Жмых подсолнечный	2,5	—
Жмых горчичный	3,2	—
Дуб (ветви)	10,1	—
Грaб (»)	10,3	—
Каштан (»)	6,4	—
Бук (»)	5,2	—
Сосна (»)	5,0	—
Пихта (»)	4,7	—
Скорлупа кедровых орехов	5,0	—

торых специальных статьях (27). ниже эти вопросы подробно не рассматриваются

Процесс варки фурфурола на фурфурольных заводах состоит в одно-ступенчатой операции, в течение которой происходят обе последовательно текущие реакции: гидролиз пентозанов и дегидратация образующихся пентоз. Наиболее распространенный ныне способ производства связан с использованием горизонтальных вращающихся автоклавов (гидролиз-аппаратов), обычно медных или стальных, облицованных изнутри кислотоупорной обкладкой. Измельченный сырой материал загружается в автоклав и обрабатывается разбавленной серной кислотой, причем необходимая температура (160—180°), а также давление создаются подаваемым в автоклав острым паром. С помощью последнего образующийся фурфурол затем увлекается вместе с сопутствующими примесями (метанол, уксусная кислота) в ректификационную колонну, где и отделяется.

Таблица 2

Типичные потенциальные выходы фурфурола из возможных исходных материалов

Сырье	Выход в %/о/о	Сырье	Выход в %/о/о
Овсяная шелуха	22	Выжатый сахарный тростник или свекловица	17
Кукурузные початки	22	Дубовое корье	13
Шелуха хлопкового семени	20	Рисовая шелуха	12
Маисовые стебли	16,5	Льняная костра	14
Шелуха гречихи	17	Шелуха земляного ореха	12

Твёрдый остаток, состоящий, главным образом, из лигнина, выгружается по окончании операции из автоклава, который вновь загружается сырьём и т. д. Следует попутно отметить, что этот отход оказался ценным компонентом смешанных сельскохозяйственных удобрений, а также, будучи высушен топочными газами, может употребляться как топливо.

При весьма низкой стоимости перерабатываемого сырья, главными факторами, определяющими себестоимость фурфурола при его производстве, является расход пара, составляющий 35—45 кг (до 60 кг) на 1 кг товарного фурфурола, и кислоты.

Большинство предложенных способов, имеющих в виду удешевление производства и повышение выхода фурфурола, являются, по существу, технологическими модификациями указанного выше метода. Так например, вместо серной кислоты была предложена фосфорная, как менее корродирующая аппаратуру, не изменяющаяся в процессе производства и могущая поэтому использоваться повторно (30); в одном из патентов (31) рекомендовано использование хлора и пара, что, якобы, значительно повышает выход фурфурола. И. К. Христин (32) показал, что некоторые добавки способствуют повышению выхода фурфурола в заводских условиях и т. д.

Особого внимания заслуживают способы непрерывной экстракции фурфурола из пентозансодержащего сырья. Один из таких способов (33), проверенный на ползаводской установке, заключается в обработке перегретым паром (190—200°) пропитанного 2—4-проц. соляной кислотой сырого материала, непрерывно поступающего в колонку типа ректификационной. Выход фурфурола из кукурузных початков составлял, при расходе пара 5—6 кг на 1 кг сырья, 16—17%, а при расходе пара 2,5—3 кг—12—14%.

Фурфурол является неизбежным побочным продуктом при гексозном гидролизе древесины, имеющем место на гидролизных заводах, производящих этиловый спирт. Поскольку гидролиз древесины в этом случае также требует использования разбавленной минеральной кислоты и нагревания под давлением, создаются все необходимые условия для образования фурфурола из содержащихся в гидролизате пентоз. При охлаждении гидролизата фурфурол в главной своей массе увлекается отходящими парами и конденсируется в решоферах; значительная часть фурфурола остается в охлажденном гидролизате. Таким образом удается уловить фурфурол в количестве, составляющем 1—1,5% к весу исходной древесины. Принимая во внимание масштабы переработки древесины этим способом, даже при несовершенстве методов выделения фурфурола из гидролизата, производство спирта из древесины можно считать таким источником промышленного фурфурола, которым отнюдь не приходится пренебрегать.

В тех случаях, когда растительное сырье особенно богато пентозами, процесс гидролиза ведется в две фазы, что позволяет обеспечить наилучшие условия для производства как фурфурола, так и этилового спирта. Подобное разделение процесса гидролиза оказывается возможным благодаря большей легкости гидролитического расщепления пентозанов сравнительно с целлюлозой. Вследствие этого, после обработки сырья в более мягких условиях получают пентозный гидролизат и смесь целлюлозы и лигнина. Последняя предназначена для дальнейшего гидролиза, а пентозный гидролизат отделяется и используется для производства фурфурола. Это достигается или посредством нагревания кислого раствора пентоз до полного превращения последних в фурфурол и отделения его ректификацией, или же путем продувки гидролизата острым паром, причем образующийся фурфурол вместе с паром увлекается в специальную аппаратуру для улавливания и отделения. Подобным же образом могут обрабатываться и богатые пентозами сульфитные шелока, образующиеся при переработке древесины; имеются сведения, что 1 м³ подкисленного серной кислотой шелока может дать до 9—10 кг фурфурола (34).

Изложенное выше об исходном сырье и промышленных способах получения фурфурола позволяет составить общее представление об относительной простоте его производства и широких возможностях, имеющихся для увеличения продукции этого альдегида.

Для иллюстрации сказанного представляют известный интерес дан-

ные о ресурсах пентозансодержащего сырья в СССР, приведенные в соответствующих докладах на I Всесоюзном совещании по вопросам использования пентозансодержащего сырья (35). Так например, при нынешнем уровне лесозаготовок в Советском Союзе, ежегодно в лесу остаются неиспользованными до 50 млн. м³ лесосечных отходов, в том числе до 10 млн. м³ отходов лиственных пород, являющихся ценным сырьем для производства фурфурола.

Ежегодно в СССР на маслозаводах образуется до 1 млн. тонн хлопковой шелухи, до 500 тыс. т подсолнечной лузги, при переработке льна и конопли получается в год до 1,5 млн. тонн костры. Выход лузги на мельницах от переработки проса, овса и др. составляет более 500 тыс. т. Наконец, количество кукурузной кочерыжки к 1960 г. должно составить около 4 млн. тонн ежегодно. Хорошим сырьем для получения фурфурола является также камыш, ежегодный урожай которого в СССР составляет более 24 млн.

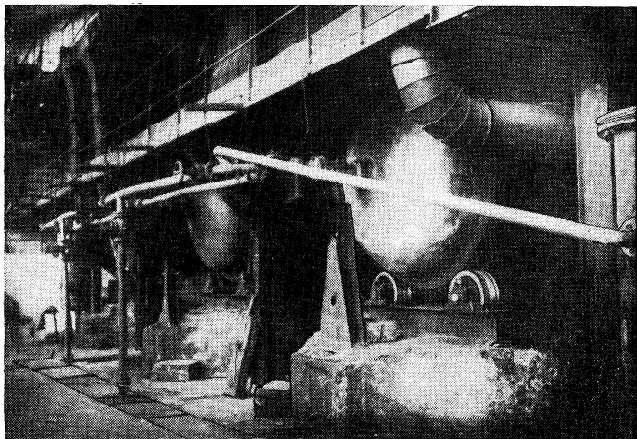


Рис. 1. Общий вид фурфурольного цеха

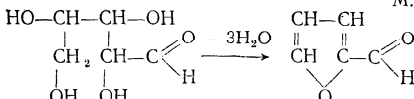
тонн Огромное количество пентоз содержится в сульфитных и сульфатных щелоках от переработки древесины. Все это свидетельствует о том, что для производства пентоз и фурфурола имеется мощная и постоянно воспроизводящаяся сырьевая база. По своим запасам пентозансодержащее сырье занимает следующее за нефтью, каменным углем, природным газом и целлюлозой место.

Поскольку в СССР фурфурол в настоящее время является промышленным продуктом и имеется в номенклатуре Главлаборреактива, его получение в больших количествах в лабораторных условиях нецелесообразно. Приводимая ниже методика имеет целью только практически ознакомить учащихся с условиями образования фурфурола. Метод и аппаратура для получения в лабораторных условиях больших количеств фурфурола описаны в «Синтезах органических препаратов» (21). В этом разделе приводится также методика получения метилфурфурола из сахарозы, а также получения одного из производных фурфурола — диацетата.

ФУРФУРОЛ



М. в. 96,08



Получение

В литровую вюрцевскую колбу, снабженную капельной воронкой и соединенную с нисходящим холодильником, помещают 100 г подсолнечной лузги или мелко измельченных кукурузных початков (примечание 1) и приливают разбавленной соляной кислоты (174 г соляной кислоты уд. в. 1,18 и 356 г воды). Колбу нагревают на песчаной бане и медленно отгоняют жидкость; по мере уменьшения объема жидкости в колбе из делительной воронки прибавляют разбавленную соляную кислоту (50 г конц. соляной кислоты на 525 г воды). Перегонку прекращают, когда объем дистиллата составит около 700 мл. Дистиллат нейтрализуют кристаллической содой (примечание 2), насыщают порошкообразной поваренной солью (150 г) и переносят в колбу, освобожденную от остатков лузги. Отгоняют примерно 1/3 объема жидкости в два приемника; в первый собирают эмульсию — здесь находится основное количество полученного фурфурола. Этой части отгона дают отстояться, отделяют фурфурол, а водный слой присоединяют ко второй части дистиллата. Дистиллат насыщают поваренной солью и вновь отгоняют 1/3 объема (примечание 3). Отгон насыщают солью и экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку присоединяют к фурфуролу и сушат прокаленной глауберовой солью. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют из вюрцевской колбы, отбирая фракцию с т. кип. 160—162°. Выход 7–8 г.

Свойства

Фурфурол — желтоватая, маслянистая жидкость с запахом, напоминающим свежеспеченный ржаной хлеб. Т. кип. 162°, 90° (65 мм) p_D^{20} 1,5261, d_4^{20} 1,159, растворим в 13 частях воды при 13°, хорошо растворим в этиловом спирте, эфире и многих других органических растворителях. Оксим: анти (α) т. пл. 75—76°, син (β) 91—92°, 2,4—динитрофенилгидразон — красные листочки, т. пл. 202°. Фенилгидразон — листочки т. пл. 97—98°.

Характерные реакции: 1. При кипячении раствора флороглюцина в 20-проц. соляной кислоте с фурфуролом возникает вишнево-красная окраска.

2. Одну каплю анилина растворяют в разбавленной уксусной кислоте и смешивают с фурфуролом; красное окрашивание, связанное с возникновением полиметинового красителя, наступает уже на холоду.

Примечания: 1) По этой методике, принятой на кафедре органической химии СГУ, можно получить фурфурол также из отрубей, соломы и мякны (36). Соляная кислота может быть заменена серной кислотой (37, 38). Для получения больших количеств фурфурола в лаборатории удобен способ Адамса и Фохриза (21).

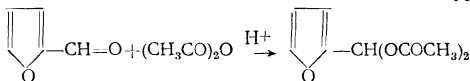
2. Сода прибавляется небольшими порциями при помешивании.

3. Эту перегонку можно исключить и сразу произвести экстракцию эфиром без существенного изменения выхода.

ДИАЦЕТАТ ФУРФУРОЛА



М. в. 198,17



Получение (39)

В колбе Кляйзена емкостью 300 мл с елочным дефлегматором высотой 10 см смешивают при взбалтывании 102 г (1 моль) уксусного ангидрида и 0,1 мл (примечание 1) концентрированной серной кислоты. Продолжая взбалтывание вручную, колбу охлаждают в ледяной бане до 10°, а затем в течение 10 минут прибавляют 96 г (1 моль) свежеперегнанного фурфурола с т. кип. 158—163°. Температуру поддерживают при 10—20°. Когда прибавление закончено и содержимое колбы хорошо перемешано, охлаждающую баню отставляют и смеси дают возможность самопроизвольно нагреться за счет теплоты реакции. Примерно через 5 минут температура обычно поднимается до 35°. После того как температура понизится до комнатной (через 20—30 мин.), прибавляют 0,4 г (примечание 1) безводного уксуснокислого натрия и смесь подвергают перегонке в вакууме при нагревании на масляной бане. При 50—140° (20 мм) отбирают головной погон (50—70 г), состоящий из смеси уксусного ангидрида, фурфурола и диацетата фурфурола (примечание 2), а затем основную фракцию при 140—142° (20 мм), количество которой составляет 129—139 г (65—70% теорет.). Вещество кристаллизуется в приемнике (примечание 3). Диацетат фурфурола — бесцветные кристаллы с т. пл 52—53°, сильно пахнущие уксусной кислотой.

Примечания. 1. Очень важно, чтобы серная кислота перед перегонкой реакционной смеси была полностью нейтрализована, поэтому необходимо тщательно отмерить количества серной кислоты и уксуснокислого натрия.

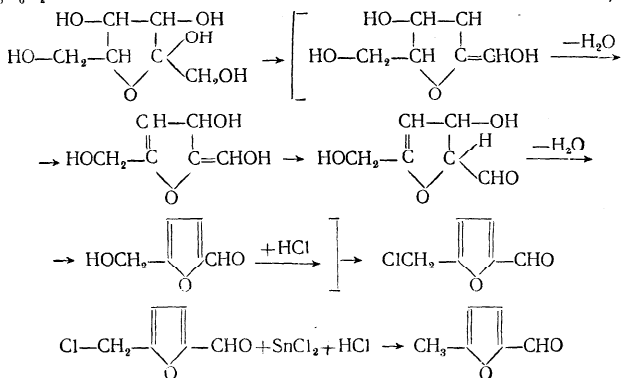
2. Эту фракцию можно использовать для повторного синтеза, как эквимолекулярную смесь фурфурола и уксусного ангидрида, при хранении до 5 дней. При повторной перегонке из нее можно выделить еще некоторое количество диацетата фурфурола что повысит общий выход на 5—10%.

3. Для получения более стабильного при хранении препарата рекомендуется отбор этой фракции производить после того, как небольшая проба дистиллата, взятая отдельно, при охлаждении закристаллизуется. Повторная перегонка дает возможность получить препарат, почти не темнеющий при хранении до 6 месяцев.

5-МЕТИЛФУРФУРОЛ



М. в. 110,11



Получение

В круглодонную колбу емкостью 12 литров наливают 6 литров 32-проц. технической соляной кислоты (уд. в. 1,163). Кислоту нагревают до 50° и в ней растворяют при взбалтывании 1 кг сахарного песка. Темноокрашен-

ный раствор быстро нагревают до 70—72° (не выше) и поддерживают эту температуру в течение 10 минут, после чего раствор выливают в сосуд, содержащий 3 кг колотого льда. По охлаждению до комнатной температуры к смеси прибавляют 600 г кристаллического хлористого олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Смесь энергично перемешивают в течение нескольких минут, после чего оставляют стоять 24 часа. Жидкость фильтруют через большую бюхнеровскую воронку. Смолообразный осадок на фильтре промывают двумя порциями воды по 350 мл каждая и двумя порциями бензола по 300 мл. Из фильтрата (около 10 литров с промывными водами) извлекают метилфурфурол бензолом — тремя порциями по 300 мл бензола на 2 литра раствора. Экстракции проводят немедленно после фильтрования, во избежание осмоления. Соединенные бензольные вытяжки промывают двумя порциями по 500 мл 5-проц. раствора соды и двумя порциями по 100 мл воды, после чего сушат 100—150 г прокаленной глауберовой соли. Бензол отгоняют из колбы, снабженной капельной воронкой для непрерывной подачи раствора; перегонку прекращают, когда температура отходящих паров достигает 85°. Остаток переносят в колбу Кляйзена, осторожно удаляют следы бензола при пониженном давлении, после чего собирают 5-метилфурфурол при 64—66° при 4 мм (82—85° при 15 мм, 78—81° при 12 мм). Выход 50—60 г (16—19% теоретического, считая на содержащуюся в сахаре левулезу).

Свойства:

5-метилфурфурол — желтоватое масло с запахом, напоминающим фурфурол. Т. кип. 187° при 760 мм. При хранении темнеет. Оксим: анти, призм. т. пл. 51—52°; син, иглы т. пл. 112°. Семикарбазон т. пл. 210—211°, фенилгидразон т. пл. 147—148°, п-нитрофенилгидразон — красный осадок т. пл. 130°.

Выше описан несколько измененный в деталях метод М. Ринкеса (40).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУРФУРОЛА И ПЕНТОЗАНОВ В СЫРЬЕ (41)

Количество пентозанов в исходном материале прямым методом установить невозможно. Поэтому определение пентозанов в растительных веществах основано на гидролизе их до пентоз с последующим образованием из пентоз фурфурола. Таким образом, определение содержания пентозанов сводится к определению фурфурола.

Ход анализа. 1—2 г растительного сырья помещают в колбу Вюрца (или круглодонную колбу) емкостью 300 мл, в горло которой на резиновой пробке вставлена делительная воронка, а отводная трубка соединена с холодильником. В колбу наливают 100 мл 12-проц. соляной кислоты и нагревают на песочной или масляной бане до 160—165°, регулируя нагрев таким образом, чтобы скорость отгонки составляла 30 мл в течение 10 минут. Отгоняемая жидкость собирается в мерный цилиндр. По отгонке 30 мл дистиллята в перегонную колбу добавляют из капельной воронки свежую порцию соляной кислоты, равную отгону. Всего отгоняют примерно 360 мл. Отгон дистиллята и прибавление кислоты в колбу продолжают до тех пор, пока новая порция отгона перестанет давать красное окрашивание с реактивной бумажкой, смоченной уксуснокислым анилином. После окончания отгона дистиллят переносится в мерную колбу на 500 мл, доводится до черты 12-проц. соляной кислотой и хорошо перемешивается. Затем в дистилляте производят определение фурфурола одним из существующих методов, которые делятся на весовые, объемные и колориметрические.

В настоящее время в гидролизной промышленности для определения фурфурола наибольшее распространение имеет объемный броматный метод.

Броматный метод. В конические колбы с притертыми пробками объемом 500 мл приливают по 100 мл дистиллята. Затем в каждую колбу приливают по 10 мл 25-проц. раствора молибденовокислого аммония (катализатор, ускоряющий бромирование) и по 25 мл 0.05N раствора бромид-бромата калия (1,392 г KBrO_3 и 10 г KBr в 1 литре). Колбы хорошо закрывают.

вают и ставят на белую поверхность. Почти мгновенно появляется желтое окрашивание за счет выделившегося брома. С этого времени оставляют стоять 4 минуты, после чего вносят в каждую колбу по 10 мл 10-проц. раствора иодистого калия, закрывают пробками и осторожно встряхивают. Через 5—10 минут выделившийся иод оттитровывают 0,05N раствором гипосульфита натрия до соломенно-желтого окрашивания. Затем добавляют 1 мл 0,5%-проц. раствора крахмала и титруют до обесцвечивания.

1 мл 0,05N раствора бромид-бромата или 0,05N раствора гипосульфита эквивалентны: 0,0024 г фурфурола, 0,0041 г пентозанов.

Содержание фурфурола в % от исходного сырья вычисляется по формуле:

$$F = \frac{(a-b) \cdot 0,0024 \cdot n \cdot 100}{p}$$

где a — число мл взятого для бромирования 0,05N раствора бромид-бромата,

b — число мл 0,05N раствора гипосульфита натрия, израсходованного на титрование,

p — навеска абсолютно сухого вещ-ва в г,

n — число параллельных проб по 100 мл.

Если общее количество дистиллата равно 500 мл, то

$$n = \frac{500}{100} = 5.$$

Для вычисления процента пентозанов формула принимает следующий вид

$$F = \frac{(a-b) \cdot 0,0041 \cdot n \cdot 100}{p}$$

где все обозначения те же.

Ускоренный бромид-броматный метод используется также и для контроля производства фурфурола.

Для анализа товарного фурфурола готовят водный раствор: 5 г точно отвешенного испытуемого товарного фурфурола растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 500 мл и фильтруют от механических примесей.

5 мл водного раствора фурфурола, содержащего 5—50 мг фурфурола, приливают в коническую колбу с притертой пробкой на 500 мл и прибавляют 300 мл 0,55-проц. раствора HCl, 10 мл 2,5-проц. молибденовокислого аммония и 25 мл 0,05N раствора бромид-бромата калия. Далее поступают так же, как для определения фурфурола в дистилляте.

В тех же условиях проводят контрольный опыт с 5 мл дистиллированной воды вместо раствора фурфурола.

Содержание фурфурола вычисляют по формуле:

$$F = \frac{(a-b) \cdot 0,0024 \cdot 500}{n \cdot p}$$

где a — число мл гипосульфита, израсходованного на титрование в контрольном опыте;

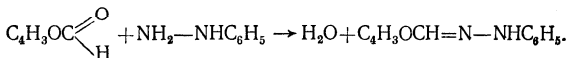
b — число мл гипосульфита, израсходованного на титрование исследуемого раствора;

n — число мл фильтрата, взятого для титрования;

p — навеска товарного фурфурола, взятая для разведения.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУРФУРОЛА ПО ТОЛЛЕНСУ (42)

Способ Толленса основан на свойстве фурфурола давать с фенилгидразином нерастворимый осадок гидразона по уравнению:



По количеству получаемого гидразона определяют содержание фурфурола.

Хол определения. 2 г фурфурола растворяют в 200 мл дистиллированной воды. К раствору прибавляют избыток (на 20% больше, чем это следует по произведенному теоретическому расчету) водного раствора уксуснокислого фенилгидразина и хорошо взбалтывают. Выпавший хлопьевидный осадок отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывают водой и сушат.

Высушенный осадок растворяют в небольшом количестве серного эфира и добавляют петролейный эфир. При этом фенилгидразон выпадает в виде кристаллов. Кристаллы отделяют от эфира и сушат до постоянного веса при 40—50°. Чистоту продукта проверяют по температуре плавления (97—98°).

Расчет. Процентное содержание фурфурола (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{96 \cdot k \cdot 100}{186 \cdot q}$$

где K — вес полученного фенилгидразона; q — навеска фурфурола; 96 и 186 — мол. вес фурфурола и гидразона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rogerson, J. Chem. Soc., 101, 1044 (1912)
2. Power, Salway, C., 1913, 1, 1931
3. I. Asahina, Acta Phytochim. Japan. 2 I (1924—26)
4. Y. Sebe, J. Chem. Soc. Japan, 64, 1130 (1943); C. A., 41, 3785 (1947)
5. Semmler, Ber., 39, 726 (1906)
6. I. Dobereiner, Ann., 3, 141 (1831)
7. I. Stenhouse, Ann., 35, 301 (1840)
8. G. Fownes, Ann., 54, 66 (1845)
9. Emmet, J. Prakt. Chem., 12, 120 (1837)
10. Berthelot, Andre, C. R., 123, 625 (1896)
11. W. Stone, B. Tollens, Ann., 249, 227 (1888)
12. H. Wheller, B. Tollens, Ann., 254, 312, 328 (1889)
13. A. Gunther, B. Tollens, Ber., 23, 1752 (1890)
14. A. Gunther, G. de Chalmot, B. Tollens, Ber., 25, 2569 (1892)
15. Hibbert, Hassan, J. Soc. Chem. Ind., 46, 407 (1927)
16. Henser, Stockit, Cellulose Chemie, 3, 61 (1927)
17. C. Hurd, L. Isenhour, J. Am. Chem. Soc., 54, 317 (1932)
18. M. Gamashita, T. Matsumara, C. A., 41 3753 (1947)
19. R. Paul, C. R. 200, 1118 (1935)
20. T. Reichstein, Helv. Ch. Acta, 13, 345 (1930)
21. Синтезы органических препаратов, 1, 454, ИЛ., 1949
22. В. В. Челинцев, А. Ф. Воробьева, Журнал хим. пром. № 2, 27 (1933)
23. G. Bertrand, G. Brooks, C. R., 213, 961 (1941); 214, 295 (1942)
24. В. И. Шарков, Гидролизное производство, Т. III, Гослесбумиздат, 1950 г.
25. П. И. Орлов, С. Г. Рыклин, Ж. прикл. химии, 6, 911 (1933)
26. В. И. Оборин, Ж. прикл. химии, 3, 231 (1930)
27. L. Hitchcock, H. Duffley, Chem. Eng. Progress, 44, 669 (1948)
28. Н. М. Четвериков, А. И. Лазарев, Химич. использов. растит. отходов, Пищепромиздат, 1935
29. Н. М. Четвериков, А. И. Лазарев, «Фурфурол и его производство» Снабтехиздат, 1933
30. А. Е. Арбузов, Б. П. Луговкин, Ж. приклад. химии, 7, 550 (1934)
31. Ам. пат. 2488981, C. A., 44, 2032 (1950)
32. И. К. Христин, Уч. зап. Ростовского Пединститута, в. 1 (1948)
33. G. Natta, E. Beati, La Chim. I' indust., 33, 63 (1951)
34. R. Paul, Bull. Soc. Chim. Fr. № 3/4, 159 (1947)
35. Вопросы использов. пентозансодерж. сырья, тезисы докладов, Изд. АН Латв. ССР, Рига (1955)
36. С. Г. Крапивин, Практические работы по орг. химии, стр. 328, 1940 г.
37. Л. Гаттерман-Г. Виланд, Практические работы по орг. химии, стр. 432, ГХИ, 1948 г.
38. Л. Ортнер и Л. Рейхель, Практикум по орг. химии, стр. 185, ГХТИ, 1932
39. Синтезы органических препаратов, 2, 18, ИЛ, 1954 г.
40. Синтезы органических препаратов, 2, 338, ИЛ, 1949 г.
41. А. М. Агеев, С. И. Корольков, Химико-технологический конт-

роль и учет гидролизного и сульфатно-спиртового производства. Гослесбумиздат 1953, стр. 279.

42. К. Андрианов и Д. Кордашев, Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, ГХИ, 1946, стр. 65

2. КОНДЕНСАЦИИ ФУРАНОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Реакции конденсации фурановых альдегидов и кетонов предоставляют широкие возможности для синтеза разнообразных фурановых соединений и прежде всего — производных фурана, содержащих разнообразной длины и строения боковые цепи.

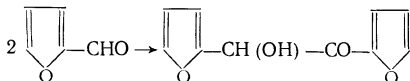
Наибольшее значение здесь имеют конденсации самого фурфурола; присущие фурфурулу в этом отношении химические особенности в той или иной степени свойственны всем его гомологам и замещенным при ядре производным, а также фуран-3-альдегиду.

В соответствии со структурой химические свойства фурфурола определяются совместно альдегидной группой и фурановым ядром. Присутствие карбонильной группы при фурановом ядре сказывается не только в появлении специфических альдегидных реакций, но и оказывает мощное влияние на сам фурановый цикл. Характерные для последнего реакции у фурфурола проявляются менее ярко; альдегидная группа понижает реакционную способность двойных связей и кислородного атома фуранового ядра. Поэтому, в частности, фурфурол в большей степени напоминает ароматические соединения (бензальдегид), чем большинство других производных фурана.

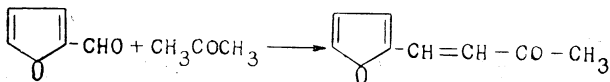
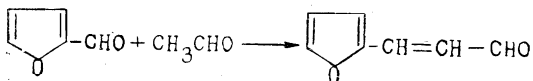
Как альдегид, фурфурол способен ко всем характерным для соединений этого класса реакциям и обнаруживает при этом большое сходство с бензойным альдегидом и другими ароматическими альдегидами. Так как альдегидная группа связана у фурфурола непосредственно с ядром, т. е. с третичным атомом углерода, то, в сущности, фурфурулу, как и бензальдегиду, свойственны реакции, присущие всем альдегидам типа $RR'R''C=CHO$ (по классификации Либена). Альдегиды этой группы, как известно, не способны к таким, протекающим с большой скоростью и обусловленным присутствием водородных атомов в α -положении реакциям, как самоконденсация альдольного типа и, в то же время, проявляют склонность к другим реакциям, например, канинциаризации и бензоиновому уплотнению. Все это достаточно ярко выражено и у фурфурола.

Образование пироксизевой кислоты и фурфурилового спирта при действии концентрированных щелочей на фурфурол стало известным еще со времени работ Ульриха (1, 2). В настоящее время это один из обычных лабораторных способов получения указанных продуктов из фурфурола (19). Следует отметить, что при совместной канинциаризации фурфурола и формальдегида (3, 4) фурфуриловый спирт образуется в преимущественном количестве; в случае эквимолекулярной смеси фурфурола и бензальдегида преобладает выход пироксизевой кислоты (5). Это в известной мере определяет положение фурфурола в ряду формальдегид — бензальдегид. Последний с формальдегидом, как известно, образует с почти количественным выходом бензильный спирт (4).

Под влиянием KCN фурфурол претерпевает конденсацию бензоинового типа, образуя фуруин (6).



Фурфурол, подобно бензальдегиду, способен конденсироваться с различными соединениями, обладающими активными метильными и метиленовыми группами. Конденсация кротонового типа протекает легко с альдегидами и кетонами соответствующего строения, например, ацетальдегидом и ацетоном (7—9).



Изомасляный альдегид образует при этом продукт альдольного уплотнения (10). Наиболее употребительными конденсирующими средствами здесь оказались водные щелочи, хотя реакция идет и в присутствии аминов, особенно при синтезе фурфурполиеновых альдегидов (11).

Известно значительное количество синтезов различных фурфуриден-альдегидов и кетонов указанным путем (см., например, 8, 9, 12—18 и др.)

Как показали впервые Костанецкий и Подрайанский (20), фурфурол при избытке метилкетона образует бис-производные, например, с ацетофеноном δ -дикетон-фурфуриденбисацетофенон. Вступая в дикетонную конденсацию с двумя молекулами циклогексанона, фурфурол образует фурфуриденбисциклогексанон, который далее превращается в трициклический кетол (21). Интересно отметить, что две молекулы монофурфураль-циклогексанона тоже способны уплотняться по этому типу с образованием фурфуриденфуральдициклогексанона (22).

В аналогичных условиях фурфурол конденсируется и с нитропарафинами; с нитрометаном, например, образуется β -нитро- α -(α -фурил) этилен (23). И. П. Цукерваник и Г. Потемкин (24) показали, что хлорнитрометан и фурфурол под влиянием концентрированного раствора NaOH с 62% выходом дают фурфурилхлорнитроэтилен. Гетероциклические соединения, содержащие активные метильные группы, в частности, α -пиколинметиловид, также конденсируются с фурфуролом (25).

В присутствии различных конденсирующих средств (уксусная кислота, щелочь, амины) такого же рода конденсация фурфурола имеет место с леволиновой кислотой (26), ацетоуксусным эфиром (27, 28) малоновой кислотой (29) и т. д. Так например, для получения β -(α -фурил)акриловой кислоты рекомендуется (30) проводить реакцию фурфурола с малоновой кислотой в присутствии пиридина. Выход фурфуралакриловой кислоты, образующейся в результате декарбоксилирования фурфуриденмалоновой, составляет 66—67%.

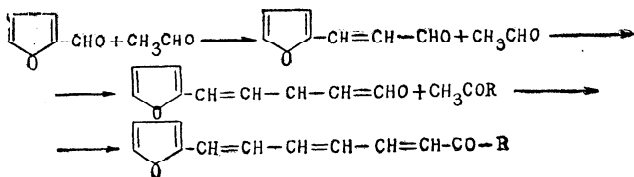
Реакции Перкина и Кляйзена протекают с фурфуролом нормально. Из фурфурола и ацетата натрия в присутствии уксусного ангидрида образуется фурфуралакриловая кислота (31—33), с янтарнокислым натрием в присутствии янтарного ангидрида—фурфуриденянтарная, которая, отщепляя CO_2 , дает фурфуриденпропионовую кислоту (34) и т. д. Кляйзен (35) установил, что этиловый эфир фурфуралакриловой кислоты может быть получен из фурфурола и этилацетата при действии металлического натрия; впоследствии эта реакция была распространена и на другие сложные эфиры алифатических кислот. Кневенгель показал, что подобные конденсации при применении пиперидина в качестве конденсирующего агента протекают при значительно более низкой температуре (28). Предметом одного из патентов является получение различных эфиров фурфуралакриловой кислоты, исходя из фурфурола и сложных эфиров карбоновых кислот в присутствии алкоголятлов (36).

Как уже указывалось выше, большинство ныне известных непредельных фурановых альдегидов и кетонов может быть получено, исходя из фурфурола, посредством конденсации его с различными альдегидами и кетонами. В свою очередь, эти ненасыщенные альдегиды и кетоны способны

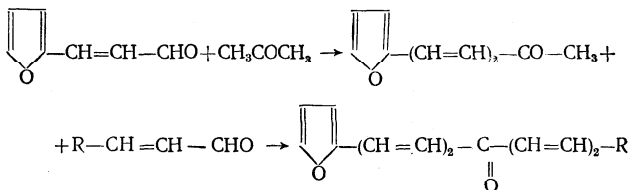
к дальнейшим конденсациям подобного рода, образуя дитри и полиеновые соединения. Кроме того, последние могут получаться также и при конденсации фурфурола с непредельными альдегидами и кетонами других рядов, обладающими реакционноспособными метильными и метиленовыми группами. Так как при этом при фурановом цикле создаются боковые алифатические цепи, в этих синтезах фурфурол является веществом-конструктором соединений с заданной цепью, что имеет большое препаративное значение.

Это может быть достигнуто рядом последовательных конденсаций, что может быть пояснено следующими примерами.

При конденсации фурфурола с уксусным альдегидом образуется фурилакroleин. Исходя из него и уксусного альдегида или из фурфурола и кротонового альдегида, образуется фурилпентадиеналь. Последний далее может вступать в конденсацию с различными веществами, обладающими активными метильными или метиленовыми группами.



Точно также из фурилакroleина и ацетона может быть получен 1 — (α-фурил) гексадиен-1, 3-он-5. Этот диеновый кетон способен к дальнейшим конденсациям с различными альдегидами (в том числе с фурфуролом, бензальдегидом, коричным альдегидом, фурилакroleином и пр.), что приводит к возникновению еще более сложных и ненасыщенных соединений, как это явствует из нижеследующей схемы:



и т. п.

Неудивительно поэтому, что в результате подобного рода конденсаций к настоящему времени синтезировано множество ненасыщенных фурановых альдегидов и кетонов.

Эти конденсации обычно осуществляются просто и дают хорошие выходы.

Условия всех подобных реакций в фурановом ряду отличаются от хорошо известных аналогичных конденсаций в жирном и жирноароматических рядах, собственно говоря, только неприменимостью в данном случае кислых конденсирующих средств (минеральные кислоты) в связи с ацидофобностью фуранового цикла. Поэтому наиболее широко использу-

ющимися конденсирующими средствами здесь являются: едкий натр, едкое кали, этилат натрия и в ряде случаев, особенно при синтезе полиеновых альдегидов, пиперидин и алифатические амины. Приведенные ниже многочисленные примеры синтезов различных представителей непредельных фурановых альдегидов и кетонов дают представление о конкретных условиях проведения реакции конденсации в зависимости от особенностей реагирующих веществ и позволяют по аналогии подобрать наиболее подходящую пропись и для синтеза, в сущности, любого нового соединения этой группы.

Эти примеры показывают, что оптимальные условия синтеза (температура, среда, порядок прибавления реагентов и др.) подбираются с учетом многих обстоятельств, прежде всего растворимости исходных и образующихся веществ. Так например, исследования Лихошерстова и сотрудников (37) показали, что наилучшие выходы фурилакролеина имеют место при применении весьма больших объемов разбавленной щелочи (0.5%), охлаждении реакционной смеси до 0° и постепенном прибавлении ацетальдегида к суспензии фурфурола в растворе щелочи. Образующийся фурил-акролеин в этих условиях кристаллизуется и тем самым удаляется из сферы реакции, а побочные реакции (канинщаризация) не играют заметной роли. Выход фурилакролеина 78—85%.

Однако, в случае получения метилфурилакролеина из 5-метилфурфурола, оказывается более удобным вести реакцию при 20° и прибавлять ацетальдегид к смеси 10-проц. водного раствора едкого натра и 5-метилфурфурола, при этом достигается 67-проц. выход метилфурилакролеина, в то время как по предыдущему способу выход значительно ниже.

Наилучшие результаты при синтезе фурфуриленацетона были достигнуты при прибавлении щелочи к смеси ацетона, фурфурола и воды, первоначально охлажденной до 10°, причем, несмотря на саморазогревание, смесь рекомендуется далее не охлаждать.

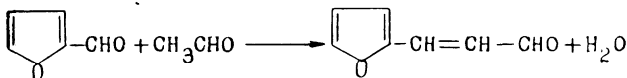
Наконец, при конденсациях фурфурола и непредельных фурановых альдегидов с высшими гомологами ацетона или жирноароматическими кетонами вода как среда реакции должна быть заменена спиртом различной концентрации или другим растворителем, вследствие нерастворимости в воде исходных веществ.

В большинстве случаев целесообразно пользоваться концентрированными водно-спиртовыми растворами реагентов и постепенно прибавлять конденсирующее средство (раствор щелочи). По мере прохождения реакции, образующийся, как правило, всегда менее растворимый, продукт реакции выделяется в виде масла или кристаллов, что благоприятно смещает равновесие в реакционной смеси и в известной степени уменьшает возможность вторичных реакций. Целесообразно также не допускать слишком сильное саморазогревание реакционной смеси, т. к. это может способствовать побочным реакциям и осмолению, и по мере надобности применять внешнее охлаждение реакционного сосуда.

3-(α -ФУРИЛ) АКРОЛЕИН

$C_7H_6O_2$

М. в. 122,12



Получение (37)

В 1400 мл воды растворяют 7 г едкого натра и в охлажденный до 0° раствор при постоянном перемешивании в течение 15 минут приливают 100 г свежеперегнанного фурфурола. Затем, продолжая перемешивание и

поддерживая температуру смеси при 0°, равномерно прибавляют через капельную воронку в течение 5 часов 60 г ацетальдегида, растворенного в 300 мл воды. Через 45—50 минут после начала прибавления ацетальдегида выделяются иглообразные кристаллы фурилакролеина (примечание 1).

После прибавления всего ацетальдегида реакционную смесь оставляют стоять 1,5—2 часа. Кристаллы отсасывают, промывают 2—3 раза холодной водой, отжимают и сушат в темном месте на воздухе, или в эксикаторе над хлористым кальцием (примечание 2). Полученный таким образом фурилакролеин может быть очищен посредством перекристаллизации (из водного спирта или лигроина), перегонкой с перегретым паром или в вакууме.

При перегонке в вакууме отбирают фракцию с т. кип. 95—96° при 4 мм (98—100° при 5 мм; 109° при 15 мм; 112° при 16 мм).

Выход 75—85% теоретического.

Свойства

Фурилакролеин — светложелтые кристаллы с т. пл. 52—54°; при хранении, особенно на свету, быстро темнеет. При перегонке с водяным паром фурилакролеин выделяется в виде белых игл, значительно более устойчивых и малоизменяющихся при хранении. Фурилакролеин и его водные растворы обладают интенсивно сладким вкусом. Растворим в спирте, бензоле, горячей воде.

Оксим—т. пл. 123°, фенилгидразон т. пл. 132°, семикарбазон т. пл. 219°

Примечания: 1. Если через 50 минут не образовались кристаллы, то необходимо остановить дальнейшее прибавление ацетальдегида и добиться начала кристаллизации потиранием стеклянной палочкой или внесением готовых кристаллов фурилакролеина. Задержка кристаллизации наступает в случае, если было допущено повышение температуры смеси выше 0° или быстрое прибавление ацетальдегида. В этом случае фурилакролеин выделяется в виде тяжелого коричневого масла, и выход чистого продукта снижается.

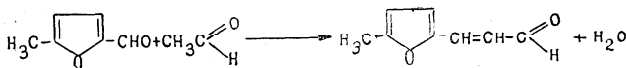
2. Если фильтрат нейтрализовать серной кислотой и подвергнуть отгонке с паром, то можно дополнительно получить от 2 до 5 г фурилакролеина.

3-2'-МЕТИЛ-5'-ФУРИЛ-ПРОПЕН-2-АЛЬ

(5-метилфурилакролеин)

$C_8H_8O_2$

Мол. вес 136,14



Получение (18)

В колбе, снабженной капельной воронкой и механической мешалкой смешивают 450 мл 10-проц. водного раствора едкого натра с 50 г 5-метилфурфурола; затем к указанной смеси при комнатной температуре из капельной воронки прибавляют при перемешивании в течение 2,5 часов раствор 30 г ацетальдегида в 150 мл воды. По окончании приливания ацетальдегида смесь в реакционной колбе перемешивают еще один час. Выделившееся на дне сосуда светло-коричневое масло отделяют, водную часть нейтрализуют 80-проц. уксусной кислотой и трижды экстрагируют эфиром, порциями по 50 мл. Эфирные вытяжки соединяют с маслом. После высушивания эфирного экстракта прокаленным сернокислым натрием и удаления эфира остаток перегоняют в вакууме и отбирают фракцию с т. кип. 98—130° при 5 мм, которую подвергают повторной перегонке. Получают 41—42 г метилфурилакролеина с т. кип. 100—102° при 5 мм. Выход 67—68% от теоретического.

Свойства

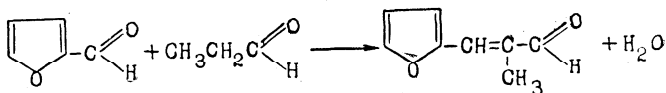
3-(2'-метил-5'-фурил)-пропен-2-аль — желтое масло с запахом, подобным фурилакroleину, обладает сладким вкусом. Т. кип. 100—102° при 5 мм; d_4^{20} 1,1006; n_D^{20} 1,6089. Хорошо растворим в эфире, спирте, диоксане, бензоле; в воде растворим плохо. При хранении темнеет.

ФУРФУРИЛИДЕНПРОПАНАЛЬ

(2-метил -3-(α -фурил) пропен-2-аль).



М. в. 136,14



Получение (12)

Первый способ

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают 1 литр 0,5-проц. раствора едкого натра. Раствор охлаждают до 0° и при перемешивании приливают 46,3 г свежеперегнанного фурфуrolа. Постепенно, в течение 3 часов, через капельную воронку добавляют 28 г пропионового альдегида. Реакционную смесь нейтрализуют 70-проц. уксусной кислотой. Продукт реакции экстрагируют эфиром и эфирную вытяжку сушат безводным сернокислым натрием или поташем. Эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Отбирают фракцию с т. кип. 112—115° при 16 мм. Выход 50—52% от теоретического.

Второй способ

К смеси 24,3 г свежеперегнанного фурфуrolа и 20 г пропионового альдегида, охлажденной до 0°, постепенно — в течение приблизительно около 5 часов — при перемешивании приливают 25 мл 20-проц. раствора едкого натра; одновременно в смесь прибавляют 200 г колотого льда. Смесь приобретает желтую окраску и образовывается эмульсия. Затем к смеси прибавляют уксусную кислоту до нейтральной реакции, при этом происходит расслоение жидкости; желтоватое масло собирается внизу. Продукт извлекают эфиром и вытяжку сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Выход — 56% от теоретического.

Свойства

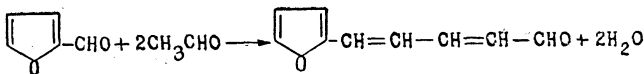
Фурфурилиденпропаналь — желтоватое масло, т. кип. 100—102° (10 мм), 131—133° (43 мм), n_D^{20} 1,612.

Семикарбазон — белые кристаллы, с т. пл. 250,5—251,5°, оксим, т. пл. 108—109°, фенилгидразон, т. пл. 143—144°.

5-(α -ФУРИЛ)-ПЕНТАДИЕН-2,4-АЛЬ



М. в. 148,15



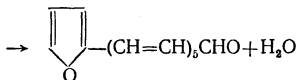
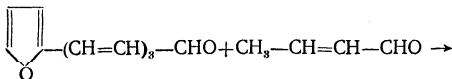
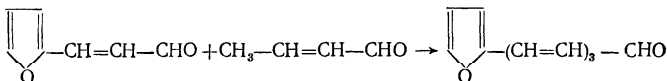
Получение (38)

В трехлитровую колбу, снабженную механической мешалкой и капельной воронкой, помещают 2 литра 7,5-проц. раствора едкого натра; затем, поддерживая т-ру смеси при 20°, и при энергичном перемешивании в течение 10 минут прибавляют 100 г свежеперегнанного фурфурола, после чего в течение 2,5 часов постепенно приливают 200 г 40-проц. водного раствора ацетальдегида. По прибавлении всего ацетальдегида реакционную смесь перемешивают ещё 20 минут. Красно-желтое масло, выделившееся в результате реакции, экстрагируют 2—3 раза эфиром. Эфирный раствор сушат прокаленным сернокислым натрием, эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Собирают фракцию, кипящую при 130—160° при 14 мм. Эта фракция представляет желтую кристаллическую массу, к которой примешивается немного желтого или красного масла. После отжатия на пористой тарелке и перекристаллизации из бензина (температура кип. 70—90°) при добавлении небольшого количества животного угля получают чистый 5-(α -фурил)-пентадиеналь. Выход 45 г или 34 % от теоретического.

Свойства

5-(α -фурил)-пентадиеналь — желтые пластиночки с т. пл. 66° (т. кип. 114—120° при 9 мм), обладает слабым приятным запахом. С водяным паром летуч; под действием солнечного света образуется продукт, нерастворимый в бензине и спирте. Оксим т. пл. 127°, фенилгидразон — т. пл. 153°, азин — оранжево-желтые кристаллы с т. пл. 206°.

7-ФУРИЛГЕПТАТРИЕНАЛЬ и 11-ФУРИЛУНДЕКАПЕНТАЕНАЛЬ



Получение (11)

20 г свежеперегнанного фурилакroleина и 25 г кротонового альдегида растворяют в 100 мл 70-проц. этилового алкоголя и при комнатной температуре смешивают с 8 г пиперидинацетата. Смесь вскоре темнеет и приобретает красную окраску. Примерно через один час начинается выпадение красных кристаллов, которые после восьмидневного стояния отсасывают и промывают 70-проц. алкоголем. После сушки выход сырого продукта составляет свыше 20 г.

Для разделения обоих альдегидов растворяют сырой продукт в необходимом количестве кипящего толуола и отфильтровывают горячим от нерастворившихся хлопьев. При охлаждении раствора осаждается пол-

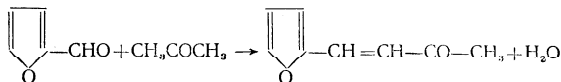
ностью пентаеналь (7 г). Его отсасывают, промывают хорошо эфиром, а маточный раствор выпаривают на водяной бане в вакууме. Красный остаток, который при охлаждении твердеет, перегоняют в высоком вакууме и при этом получают триеналь в виде оранжево-окрашенного тотчас затвердевающего масла (10 г). Для окончательной очистки 7-фурилгептатриеналь перекристаллизуют из бензина или алкоголя, причем он получается в виде золотисто-желтых игл; для окончательной очистки кристаллы сублимируют в высоком вакууме (0,1 мм, 100—110°). Триеналь — желто-оранжево окрашенная кристаллическая масса, которая плавится при 111° и в этом состоянии полностью устойчива.

Полученный выше 11-фурилундекапентаеналь еще раз растворяют в толуоле при нагревании. Посредством добавки окиси алюминия очищают от еще имеющихся примесей. При длительном охлаждении горячего профильтрованного раствора альдегид кристаллизуется в виде окрашенных иголок, которые обнаруживают сильный бронзовый металлический блеск. При сублимации в высоком вакууме (170—180°) получают его в виде коричнево-красной кристаллической массы с температурой плавления 194°.

ФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОН



М. в. 136,14



Получение (39)

В трехлитровом сосуде, снабженном механической мешалкой, смешивают 193 г (168 мл, 1,9 моля) свежеперегнанного фурфурола с 1,5 литрами воды и приливают 250 г (315 мл, 4,3 моля) ацетона. Смесь при перемешивании охлаждают до 10° и затем приливают 38 мл 33-проц. раствора едкого натра, что сопровождается выделением тепла. Не охлаждая реакционной смеси, перемешивание продолжают 4 часа. К концу этого промежутка времени прибавляют 10-проц. серную кислоту до кислой реакции на лакмус (около 175 мл). Молочная смесь становится прозрачной и быстро расслаивается. Сбравшееся внизу масло отделяют от водного слоя и перегоняют в вакууме. Сначала отгоняется вода, а затем в пределах 114—118° при 10 мм (135—145° при 50 мм) собирают фурфурилиденацетон, застывающий в желтую кристаллическую массу. Выход 150—170 г или 60—65% теоретического.

Свойства

Фурфурилиденацетон — кристаллы желтого цвета, при хранении, даже в темноте постепенно приобретающие коричнево-красную окраску. После повторной перегонки получают кетон с т. к. 112—115° (10 мм) и т. пл. 39—40° (иглы). Растворим в этиловом спирте, эфире, хлороформе. Фенилгидразон — иглы т. пл. 131—132° (из спирта).

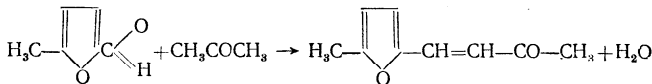
Примечание: 1. В перегонной колбе остается большое количество высококипящих веществ, содержащих много дифурфурилиденацетона.

5-МЕТИЛФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОН

(1-(5-метилфурил)бутен-1-он-3),



М. в. 150,17



Получение (40, 41)

В круглодонную колбу на 500 мл, снабженную механической мешалкой, помещают 34,8 г 5-метилфурфурола, 280 мл воды и 50 г ацетона. Температуру смеси доводят до 10°, после чего приливают 7,5 мл 33-проц. раствора NaOH и включают мешалку. Наблюдается пожелтение раствора и небольшое разогревание. После четырехчасового перемешивания смесь выливают в делительную воронку и нейтрализуют (по лакмусу) 10-проц. раствором серной кислоты. Отделяют нижний маслообразный слой и промывают его дважды равным объемом воды. Остатки воды удаляют при пониженном давлении и продукт подвергают перегонке в вакууме при 4 мм, отбирая фракцию с т. кип. 105,5—107°. Продукт кристаллизуется уже во время перегонки. Выход 60—65% теоретического.

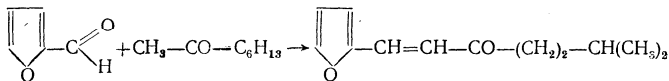
Свойства

Кетон — желтые кристаллы с т. пл. 35—36°. Хорошо растворим в бензоле и ацетоне.

ФУРФУРИЛИДЕНМЕТИЛИЗОГЕКСИЛКЕТОН



М. в. 206,25



Получение (42)

В трехгорлую колбу, снабженную энергичной мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают 0,4 моля (38,4 г) свежеперегнанного фурфурола и 0,4 моля (51,2 г) метилизогексилкетона. К охлажденной смеси при энергичном перемешивании прикапывают в течение 2-х часов 30 мл 10-проц. NaOH. После этого перемешивание продолжают еще около 3-х часов. Поддерживают температуру смеси 12—15°. По окончании реакции смесь нейтрализуют уксусной кислотой и отделяют маслянистый слой. Водный слой экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт соединяют с основной массой кетона и сушат над прокаленной глауберовой солью. Затем отгоняют эфир, а остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кипения 156—158° при 7 мм. Выход 49,8 г (60,4% теоретического).

Свойства

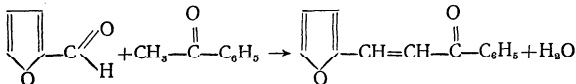
Фурфурилиденметилизогексилкетон — масло желтого цвета с приятным запахом, т. кип. 146° при 2 мм, n_D^{20} 1,5370, d_4^{20} 0,9862. Кетон растворяется в спирте, эфире, бензоле, нерастворим в воде. 2,4-динитрофенилгидразон — темно-красные кристаллы с т. пл. 132°, семикарбазон — белые игольчатые кристаллы с т. пл. 114° (из 70-проц. спирта).

ФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОФЕНОН

(1-фенил-3-(α -фурил)-пропен-2-он-1).



М. в. 198,21



Получение

В трехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и механической мешалкой, приливают свежеперегнаные ацетофенон (100 г), фурфурол (80 г) и 180 мл абсолютного спирта. Колбу помещают в баню с ледяной водой и при перемешивании доводят температуру смеси до 0°. Затем, продолжая перемешивание, прибавляют примерно в течение 2-х часов небольшими порциями из капельной воронки раствор 15 г этилата натрия в абсолютном спирте (примечание 1), не допуская разогревания реакционной смеси. Перемешивание продолжают ещё около 1 часа и оставляют смесь при комнатной температуре. Через сутки реакционную смесь выливают в 200 мл холодной воды и нейтрализуют, добавляя 12 г 80-проц. уксусной кислоты. Отделяют органический слой в делительной воронке; водный слой несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к маслу и сушат прокаленной глауберовой солью. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 186—188° при 12 мм. Выход 115—116 г (70% теоретического).

Свойства

Фурфуральацетофенон — ароматное масло желтого цвета, слегка темнеющее на воздухе, т. к. 319°. Растворим в эфире, бензоле, нерастворим в воде.

Примечания: 1. Раствор этилата натрия готовят, растворяя 5 г металлического натрия в 70 мл абсолютного спирта.

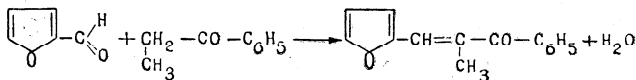
2. Выше описан несколько измененный в деталях способ Землера (42, 43, 44).

ФУРФУРИЛИДЕНПРОПИОФЕНОН

(1- (α-фурил)-2-метил-3-фенилпропен-2-он-3)

$C_{14}H_{12}O_2$

М. в. 202,2



Получение (42, 44)

К смеси 120 г (0,9 моля) свежеперегнанного пропиофенона, 85 г (0,9 моля) свежеперегнанного фурфурола и 200 мл абсолютного спирта, охлажденной до 0°, прибавляют при размешивании в течение 2-х часов этилат натрия (примечание 1). Фурфурилиденпропиофенон выделяется в виде густого, чрезвычайно ароматного масла или кристаллов желтого цвета. Сырой продукт отделяют и перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с т. кип. 167° при 3 мм. Выход 162 г (86% теоретического). Фурфурилиденпропиофенон кристаллизуется при стоянии, или быстрее — при повторной перегонке.

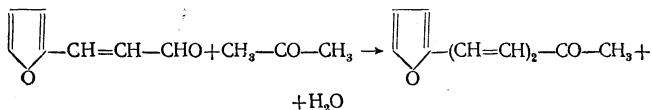
Свойства

Фурфурилиденпропиофенон после перекристаллизации из спирта — иглы светло-кремового цвета с т. пл. 59°. Кетон не образует функциональных производных с семикарбазидом и 2, 4-динитрофенилгидразином. Хорошо растворим в горячем спирте, хуже в холодном, растворим в эфире, бензоле, диоксане, метиловом спирте, нерастворим в воде.

Примечание: 1. Этилат натрия готовят растворением 5 г металлического натрия в 70 мл абсолютного спирта.



М. в. 162,18



Получение (38, 45)

20 г фурилакroleина растворяют в 41 мл ацетона. Полученный раствор прибавляют по каплям при перемешивании в 200 мл 0,5-проц. раствора едкого натра в течение 3 часов. Затем смесь нейтрализуют 70-проц. уксусной кислотой, образовавшееся масло отделяют и промывают водой. Водный слой экстрагируют бензолом: бензольный раствор присоединяют к маслу и сушат прокаленной глауберовой солью. Затем отгоняют бензол на водяной бане при несколько уменьшенном давлении, а остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 146—147° при 9 мм (150—152° при 15 мм). Выход 77—80% теоретического.

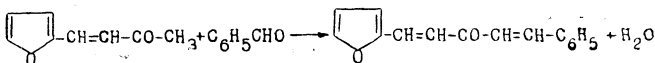
Свойства

1-(α-фурил)-гексадиен-1,3-он-5-желтоватое масло со слабым запахом. Кристаллизуется, т. пл. 33—34°. Фенилгидразон — желтые кристаллы с т. пл. 117,5—118°.

ФУРФУРИЛИДЕНБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОН



М. в. 224,25



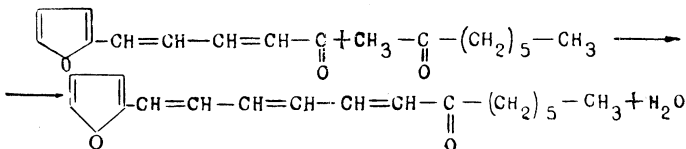
Получение (44)

В двугорлую колбу, снабженную механической мешалкой и капельной воронкой, помещают раствор 27, 2 г свежеперегнанного фурффурилиденацетона в 120 мл 60-проц. спирта и прибавляют к нему 20 мл 10-проц. раствора едкого натра, затем из капельной воронки в течение 30 минут приливают раствор 22,5 г свежеперегнанного бензойного альдегида в 25 мл спирта. Смесь перемешивают в течение 2 часов, после чего нейтрализуют 80-проц. уксусной кислотой. Выпавшее масло отделяют и растворяют его в 150 мл эфира. Эфирный раствор сушат прокаленным поташем, эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Фракция с т. кип. 201—207° при 3 мм представляет собой фурффурилиденбензилиденацетон удовлетворительной чистоты. Выход 26,5—28 г (67—70% теоретического).

Свойства

Фурффурилиденбензилиденацетон — густое, слегка желтоватое масло, начело кристаллизующееся при стоянии. Темпер. плавления 54—55° (примечание 1).

Примечание: 1. Продукт может быть дополнительно очищен повторной перегонкой при уменьшенном давлении или посредством перекристаллизации (из лигроины); т. пл. 55—56°. Для обычных целей повторная перегонка продукта не требуется.



Получение (17, 46)

5 г фурилпентадиенала и 4,3 г метилгексилкетона растворяют в 30 мл 70-проц. спирта. Затем к раствору медленно по каплям при помешивании прибавляют 10-проц. раствор едкого натра (около 4 мл). Раствор темнеет и через несколько минут превращается в кристаллическую кашу. Кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре 4-проц. раствором уксусной кислоты и несколько раз водой. Выход 90—95% от теоретического.

Сырой кетон перекристаллизовывают из 95% спирта.

Свойства

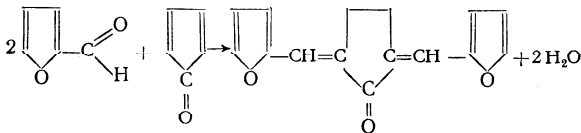
Фурилтридекатриенон — светло-желтые кристаллы с т. пл. 78° (из спирта), хорошо растворимые в горячем спирте, хлороформе, бензоле, четыреххлористом углероде; нерастворимы в воде. 2, 4-Динитрофенилгидразон — кристаллы темнокрасного цвета с т. пл. 128—129°.

2,5-ДИФУРФУРИЛДЕНЦИКЛОПЕНТАНОН

(Пироксантин)

 $C_{15}H_{10}O_6$

М. в. 240,25



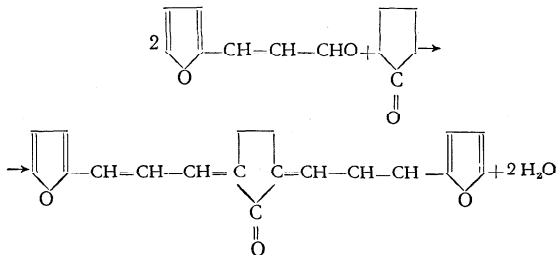
Получение (47)

К раствору 16,8 г циклопентанона и 38,4 г свежеперегнанного фурфурола в 140 мл 60-проц. спирта по каплям прибавляют при хорошем перемешивании 10-проц. раствор NaOH (около 1 мл) до начала разогревания и следующей за этим кристаллизацией. Обильно выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 5-проц. раствором уксусной кислоты и несколько раз водой. Сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 и перекристаллизовывают из спирта. Выход количественный.

Свойства

Дифурфурилиденциклопентанон — оранжево-желтые иглы из спирта. Температура плавления 162—163°. Нерастворим в воде, очень трудно — в холодном спирте, довольно трудно в эфире и CS_2 , легко в кипящем спирте.

Примечание: В аналогичных условиях может быть осуществлена конденсация фурфурола с циклогексаном, а также 5-метилфурфурола с циклопентаном и циклогексаном (18).



Получение (48)

К раствору 4,88 г фурилакroleина и 1,68 г цикlopentанона в 27 мл 70-проц. этилового спирта при взбалтывании добавляют 1,5 мл 10-проц. раствора едкого натра. Прибавление щелочи вызывает изменение окраски до оранжевой, затем оранжево-красной. Через несколько минут образуется кристаллическая каша ярко оранжевого цвета. Осадок отделяют, промывают на фильтре разбавленной уксусной кислотой, затем несколько раз водой и перекристаллизовывают из спирта (примечание 1). Выход количественный.

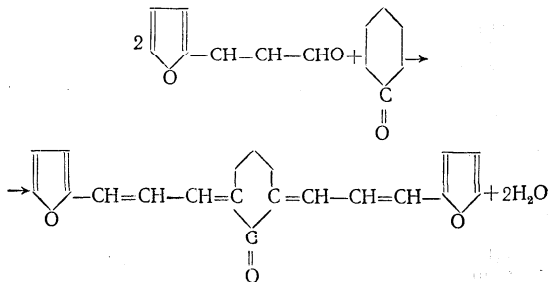
Свойства

Кетон представляет собой кристаллы оранжевого цвета, т. пл. 151—152° (после двукратной перекристаллизации из спирта). Под микроскопом плоские призмы. Трудно растворим в холодном спирте, лучше в горячем, хорошо растворяется в хлороформе, бензоле, труднее в четыреххлористом углероде.

Примечания: 1. Перекристаллизацию следует проводить немедленно после выделения кетона из реакционной смеси. Так как неперекристаллизованное вещество при хранении темнеет и изменяется, то его последующая очистка затрудняется.

2. По этому методу может быть осуществлена конденсация 3-(2¹-метил-5¹-фурил) пропен-2-аля с циклогексаноном (18)

2,6-БИС (3-ФУРИЛАЛЛИЛИДЕН) ЦИКЛОГЕКСАНОН



Получение (48)

К раствору 8 г фурилакroleина и 4,7 г циклогексанона в 25 мл 60-проц. этилового спирта при взбалтывании небольшими порциями прибав-

ляют 2 мл 10-проц. раствора едкого натра. Вскоре образуется желто-оранжевый творожистый осадок. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре разбавленной уксусной кислотой, затем несколько раз водой и перекристаллизовывают из спирта. (Примечание 1). Выход 88—90% теоретического.

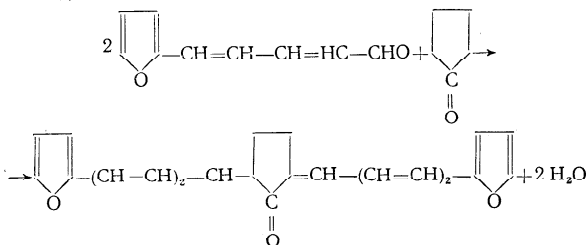
Свойства

Кетон представляет собой кристаллы оранжевого цвета, т. пл. 159—160°, дважды перекристаллизованные из спирта т. пл. 162,4°; под микроскопом лепесточки. Двулучепреломление очень высокого порядка (0,075). Почти нерастворимы в холодной и горячей воде, плохо в холодном спирте, бензине, четыреххлористом углероде, лучше в горячих спирте, бензине, четыреххлористом углероде.

Примечание: 1. Перекристаллизацию следует проводить немедленно после выделения кетона из реакционной смеси. В противном случае выход чистого вещества значительно снижается.

2. Аналогично осуществляется конденсация 3-(2¹-метил-5¹-фурил) пропен-2-аля с циклогексаноном (18).

КОНДЕНСАЦИЯ ФУРИЛПЕНТАДИЕНАЛЯ С ЦИКЛОПЕНТАНОНОМ



Получение (48)

5 г фурилпентадиенала и 1,42 г циклопентанона растворяют в 40 мл 80-проц. этилового спирта и по каплям, при взбалтывании, добавляют 1 мл 10-проц. раствора едкого натра. Через 10 минут раствор разогревается, жидкость становится мутной и выпадает объемистый осадок вишнево-красного цвета. Осадок отфильтровывают, промывают 2-проц. раствором уксусной кислоты, 3 раза 20-проц. раствором этилового спирта. Выход количественный. Продукт конденсации очищают двух-или трехкратной перекристаллизацией из смеси хлороформа и спирта (1:2). (Примечание 1).

Свойства

Кетон — вишнево-красные иглы, с т. пл. 175-175,5°. Под микроскопом розово-красные иглы, остроконечные с обеих сторон. Трудно растворим в холодном и горячем спирте. Хорошо растворим в бензоле, четыреххлористом углероде, хлороформе.

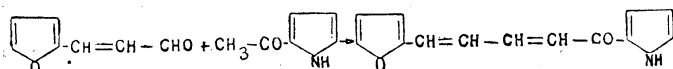
Примечания: 1. Во избежание потерь перекристаллизацию следует проводить немедленно после выделения вещества.

2. Аналогичным образом можно осуществить конденсацию фурилпентадиенала циклогексаноном (48).

1-(α-ФУРИЛ)-5(α-ПИРИЛЛ)-ПЕНТАДИЕН-1,3-ОН-5



М. в. 213,2



Получение (46)

К раствору 2,18 г метилпирилкетона и 2,44 г фурилакroleина в 17 мл 60-проц. спирта при помешивании по каплям прибавляется 4 мл 10-проц. раствора NaOH. Образующиеся вскоре желтые кристаллы отделяют, промывают на фильтре слабым раствором уксусной кислоты, а затем водой и перекристаллизовывают из бензола. Выход 80—82% от теоретического.

Свойства

Кетон — желтые кристаллы с т. пл. 156,3° (дважды перекристаллизованный из бензола); под микроскопом тонкие кристаллы в форме табличек, высокое двулучепреломление. Хорошо растворим в горячем спирте, бензоле, эфире, хлороформе, труднее в четыреххлористом углероде, нерастворим в воде.

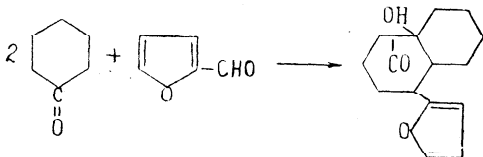
С концентрированной серной кислотой образует красно-коричневую окраску, с концентрированной соляной кислотой — пунцово-красную окраску. С раствором брома в хлороформе — темно-красную окраску. 2,4-динитрофенилгидразон — темно-коричневые кристаллы с температурой плавления 114°.

ФУРИЛТРИЦИКЛОГЕКСАНОЛОН

(2-фурил-3,4-тетраметилен-бицикло(3,3,1)-нонанон-9-ол-4

$C_{17}H_{22}O_3$

М. в. 274.



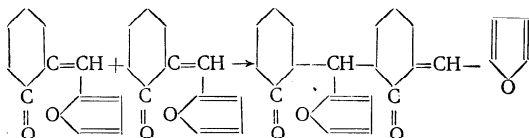
Получение (21)

К кипящему раствору 100 г (1 моль) циклогексанона в 150 мл однонормального NaOH при непрерывном механическом перемешивании приливают в течение 2-х часов 36 г (0,4 моля) фурфуrolа. После добавления всей порции фурфуrolа смеси дают остыть до комнатной температуры. Выделившиеся кристаллы фурилтрициклогексанолонa отфильтровывают, промывают спиртом и затем водой. Выход сухих кристаллов 34,5 г. При стоянии из фильтрата отделяется еще 7 г кетолa. Общий выход 41,5 г. (около 40% от теоретического).

Свойства

Белые кристаллы, т. пл. 185—187°, трудно растворимые в спирте, эфире, несколько лучше в бензоле, диоксане, ацетоне; не растворяется в петролейном эфире и воде. Монооксим — белый кристаллический порошок т. пл. 160—161° (из бензин-бензольной смеси 1:1).

Примечание: Данный кетол может быть получен и путем присоединения циклогексанона к монофуралициклогексанону (21).



Получение (22)

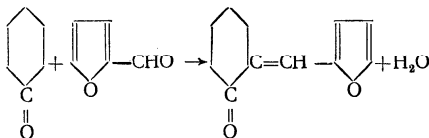
3 г монофуральциклогексанона (т. пл. 47—48°) растворяют в 10 мл однонормального спиртового раствора едкого натра. Уже приблизительно через 30 минут на стенках колбы появляются кристаллы, а через 7 часов реакционная смесь заполняется этими кристаллами по всему объему. Кристаллы отфильтровывают, промывают спиртом, а затем водой. Выход сухого вещества 2,55 г, т. пл. 121—124°. После доведения до постоянного веса в вакуум-эксикаторе при 60—70° т. пл. 127—128°. Продукт является почти совершенно чистым.

Свойства

Белые длинные палочки, т. пл. 130—131° (из смеси бензол—петролейный эфир 1 : 2), растворяется в спирте и бензоле. Диксим — бесцветные палочки, т. пл. 158—159° (из бензол-бензиновой смеси).

Примечание: Данный 1,5-дикетон может быть получен с хорошим результатом и путем присоединения циклогексанона к дифуральциклогексанону (22).

МОНОФУРФУРИЛИДЕНЦИКЛОГЕКСАНОН



Получение (52,53)

64 г (0,6 моля) циклогексанона смешивается с 32 г (0,3 моля) свежеперегнанного фурфурола. Затем в смесь при энергичном встряхивании вносится 350 мл 1-проц. раствора едкого натра. Для завершения реакции смесь оставляется стоять на несколько часов при комнатной температуре, затем нейтрализуется 17-проц. соляной кислотой и образовавшийся масляный слой отделяется. Водная часть обрабатывается бензолом трижды (по 50 мл). Бензольные вытяжки соединяются с маслом, промываются водой и сушатся прокаленным сульфатом натрия. Бензол и избыточный циклогексанон отгоняют на водяной бане при несколько уменьшенном давлении, а маслообразный остаток перегоняют под вакуумом при температуре 133—134° (2 мм). Дистиллат быстро кристаллизуется в приемнике. Выход 50 г (около 85% теоретического). В перегонной колбе остается около 6 г высококипящего вещества (примечание 1).

Свойства

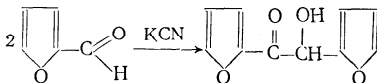
После перекристаллизации из бензина (80—100°) получается бледно-желтое кристаллическое вещество, т. пл. 47—48,5°, хорошо растворимое в спирте, бензоле, ацетоне, эфире, трудно растворимое в бензине, нерастворимое в воде.

Примечание I. Остаток в основном представляет собой дифурфурилдс-циклогексанон.



α, α — ФУРОИН

М. в. 192,16



Получение (49)

Смесь 40 г фурфурила, 80 мл воды, 38 мл спирта и 4 г KCN нагревают с обратным холодильником в течение 30—40 минут. Смесь подкисляют уксусной кислотой (до слабо-кислой реакции) и охлаждают; выделившийся в виде кристаллической массы фуруин отфильтровывают, промывают водой и затем водным метиловым спиртом для возможно более полного удаления окрашенных примесей. Очищают фуруин перекристаллизацией из метилового спирта с животным углем и повторной перекристаллизацией из смеси толуола со спиртом. Т. пл. 135°, выход — 20—30 г (50—75% от теоретического).

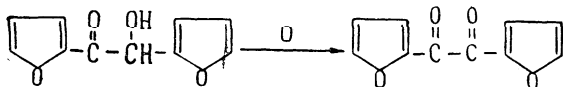
Свойства

Фуруин — иглы (из этилового спирта); т. пл. 135°. Растворим в метиловом спирте. Бензоат — кристаллы с температурой плавления 92—93°.

α, α — ФУРИЛ



М. в. 190,15



Получение (49)

Смесь 158 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 210 г пиридина и 90 мл воды нагревают при энергичном перемешивании на водяной бане до тех пор, пока она не станет гомогенной. Затем прибавляют 57 г фуруина и реакционную смесь продолжают нагревать в течение 2 ч. Вскоре после прибавления фуруина цвет смеси меняется от темно-голубого до темно-зеленого с коричневым оттенком. По истечении 2 ч. смесь выливают в 1 л холодной воды. Выделившийся черный осадок отфильтровывают и промывают водой, пока промывные воды не будут бесцветными. Затем темный остаток промывают 500 мл холодного метилового спирта и перекристаллизовывают из метилового спирта с активированным углем. Фурил кристаллизуется в виде желтых игл с т. пл. 165°. Выход 36 г (63% от теоретического).

Свойства

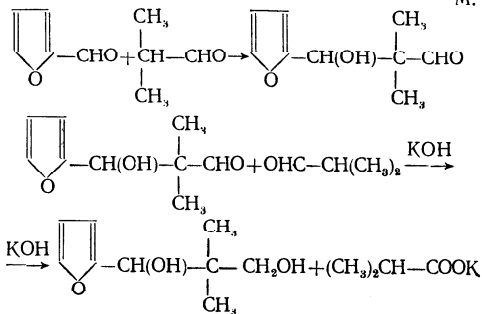
Фурил — желтые иглы с т. пл. 165—166°; растворим в этиловом спирте. Фенилгидразон, т. пл. 82—83°; бисфенилгидразон, т. пл. 184°.

Примечание: Окисление фурина в фурил может производиться также кислородом воздуха в присутствии катализаторов-ацетатов меди (50) (выход 91%), кобальта (51) (выход 80%) и т. д.

1-(α -ФУРИЛ)-2,2-ДИМЕТИЛПРОПАНДИОЛ-1,3

$C_{11}H_{14}O_3$

М. В. 170,



Получение (54)

В трехгорлую 1,5-литровую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают смесь 62 г свежеперегнанного фуффуrolа и 93 г свежеперегнанного изомасляного альдегида. Затем при перемешивании, по каплям, в течение одного часа прибавляют спиртовый раствор щелочи, приготовленный смешением 70 г 50-проц. водного раствора едкого кали и 510 мл этилового спирта (примечание 1). При этом происходит саморазогревание смеси до 58—64°.

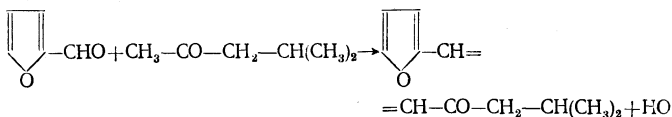
Смесь оставляют в покое на сутки, после чего в раствор пропускают углекислый газ до отрицательной пробы на полноту осаждения щелочи (примечание 2). Образовавшийся осадок поташа отфильтровывают и из фильтрата отгоняют спирт при нагревании на водяной бане. Остаток разбавляют равным количеством воды и экстрагируют 150 мл эфира. После отгонки эфира остаток подвергают перегонке в вакууме при 17 мм. Сначала собирают фракцию, кипящую до 153°, а затем при 153—154° перегоняется фурилдиметилпропандиол в виде вязкого желтого масла, которое при стоянии в течение суток нацело кристаллизуется. Выход 46—52 г (44—50% теоретического).

Свойства

Дважды перекристаллизованный из бензола и высушенный в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой диол — бесцветные кристаллы, без запаха, с темп. плавл. 64°. Растворим в спирте, эфире, при нагревании в воде. Диацетат: т. кип. 176—177° (42 мм).

Примечания: 1. Не следует увеличивать время прибавления щелочи, т. к. это не повышает выхода. Необходимо также не допускать слишком сильного разогревания смеси.

2. Проба на полноту осаждения осуществляется следующим образом: в пробирку отфильтровывают 3—5 мл раствора и пропускают через него углекислый газ. Появление помутнения свидетельствует о присутствии свободной щелочи.



Получение (61)

В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 53 г (0,53 моля) метилизобутилкетона, 47 г свежеперегнанного фурфуrolа и 70 мл 70-проц. этилового спирта. Смесь охлаждают до 10° и затем при перемешивании по каплям в течение 2,5 часов приливают 20 мл 10-проц. раствора NaOH.

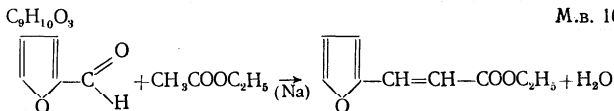
По окончании реакции содержимое колбы нейтрализуют 50-проц. раствором уксусной кислоты. Выделившееся масло желтого цвета отделяют и промывают небольшими порциями воды до нейтральной реакции. При перегонке в вакууме собирают фракцию с т. кип. 119—121° при 6,5 мм.

Свойства

Фурфурилиденметилизобутилкетон представляет собой слегка окрашенную в желто-зеленый цвет маслообразную жидкость, n_D^{20} 1,5520; при стоянии на воздухе приобретает красную окраску. Семикарбазон—т. пл. 175°.

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ФУРИЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

М.в. 166,17



Получение (35)

В колбу, снабженную ртутным затвором с механической мешалкой и капельной воронкой, помещают избыточное количество (240 г) чистого уксусноэтилового эфира, охлаждают содержимое колбы с помощью ледяной бани и прибавляют 9,6 г металлического натрия в виде проволоки. Затем при перемешивании и хорошем охлаждении постепенно, по каплям, прибавляют 40 г свежеперегнанного фурфуrolа, так, чтобы избежать оживленной реакции.

После растворения всего металлического натрия смесь, окрашенную в темно-коричневый цвет, оставляют стоять на несколько часов при комнатной температуре. Затем добавляют рассчитанное количество уксусной кислоты и после этого воду. Эфирный слой отделяют, промывают раствором соды и сушат прокаленным хлористым кальцием. Эфир отгоняют и остаток перегоняют при обычном давлении. После двукратной перегонки этиловый эфир фурилакриловой кислоты получают в виде желтоватого масла с т. кип. 233—235°, выход 35—40% теоретического (из расчета на фурфуrol)

Свойства

Этиловый эфир фурилакриловой кислоты кипит при 120—121° (12 мм); т. пл. 24,5°.

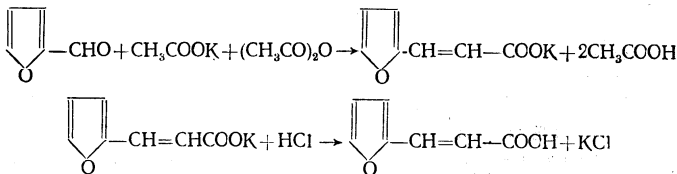
ФУРИЛАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Получение

Первый способ (55)



М. в. 138,12



В 1,5-литровую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и холодильником длиной 90 см с воздушным охлаждением, помещают 144 г (1,5 моля) свежеперегнанного фурфурола, 230 г (213 мл, 2,25 моля) уксусного ангидрида и 147 г (1,5 моля) сухого свежеплавленного и растертого в порошок уксуснокислого калия (примечание 1). Всё тщательно смешивают, после чего нагревают на масляной бане при перемешивании в течение 4 часов, поддерживая температуру при 150°. (Примечание 2). Т. к. при этом через воздушный холодильник выделяются пары уксусной кислоты, нагревание следует проводить в вытяжном шкафу.

После того как реакционная смесь несколько охладится, ее переносят в большую колбу и обрабатывают 1750 мл воды. Затем смесь кипятят в течение 10 минут с 15 г активированного угля и в еще горячем состоянии фильтруют с отсасыванием через предварительно подогретую воронку Бюхнера. Фильтрат подкисляют до кислой реакции на к-ног, прибавляя к нему раствор концентр. соляной кислоты в воде (1:1). После этого фильтрат охлаждают при перемешивании и оставляют стоять в течение 1 часа, а затем отфильтровывают кислоту с отсасыванием и промывают небольшим количеством ледяной воды. Выход 135—145 г (65—70% теоретического).

Свойства

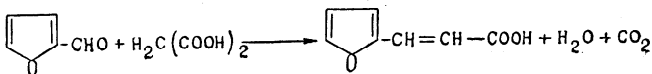
Неочищенная кислота окрашена в светло-бурый цвет, т. пл. 138—139° (пригодна для большинства целей).

Чистая фурилакриловая кислота бесцветна, т. пл. 139—140° (иногда 140—141°), может быть получена после 2-х — 3-х перекристаллизаций из бензола или легкого бензина (90—100°) с прибавлением активированного угля. Кислота хорошо растворима в эфире, ледяной уксусной кислоте, несколько хуже в спирте и горячей воде, очень плохо растворима в холодной воде.

Примечания: 1. При использовании плавленного уксуснокислого натрия требуется нагревание в течение 6—8 часов.

2. Когда температура бани приближается к температуре 145—150°, наступает быстрая экзотермическая реакция. Чтобы избежать слишком бурного течения реакции, следует приложить к колбе холодное мокрое полотенце.

Второй способ (30, 56)



В литровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 192 г (166 мл, 2 моля) свежеперегнанного фурфурола с т. кип. 160—161° 208 г (2 моля) малоновой кислоты (примечание 1) и 96 мл (1,2 моля) пиридина (примечание 2). Колбу нагревают в течение 2 часов на кипящей водяной бане, после чего реакционную смесь охлаждают и добавляют к ней 200 мл воды. Кислоту растворяют, прибавляя к смеси концентрированный водный аммиак. Раствор фильтруют через складочный бумажный фильтр и промывают последний тремя порциями воды по 80 мл. Соединенные вместе фильтры подкисляют при перемешивании избытком разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. Смесь охлаждают и оставляют стоять в течение часа в бане со льдом. Затем отфильтровывают фурилакриловую кислоту, промывают 4 раза водой по 100 мл и сушат; получают бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 141°. Выход 252—254 г (91—92% теоретического).

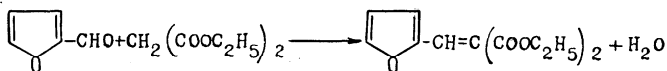
Примечания: 1. Продажную малоновую кислоту сушат в течение 2 ч. при 100° и хранят в закупоренной склянке.

2. Продажный пиридин сушат в течение нескольких часов над едким кали в палочках и затем фильтруют.

ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ФУРФУРИЛИДЕНМАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ



М. в. 288,1



Получение (57)

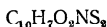
В двугорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 48 г (0,5 моля) свежеперегнанного фурфурола и 80 г (0,5 моля) этилового эфира малоновой кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане и по каплям прибавляют к ней при помешивании 2,8 г пиперидина. Через 6—7 часов нагревание прекращают и содержимое колбы перегоняют под вакуумом при 2 мм из колбы с елочным дефлегматором. Фракция до 147° состоит главным образом из непрореагировавшего малонового эфира; при 147—148° перегоняется фурфурилиденмалоновый эфир. (Примечание) Выход 95—100 г (80—84% теоретического).

Свойства

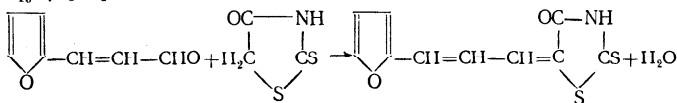
Эфир — светло-желтая маслообразная жидкость, хорошо растворима в эфире, спирте, бензоле; нерастворима в воде. Хорошо очищенное вещество кристаллизуется; т. пл. 43°.

Примечание. При 15 мм эфир перегоняется в пределах 173—175°.

3-ФУРИЛАЛЛИЛИДЕНРОДАНИН



М. в. 237,2



Получение (58)

В 600 мл воды растворяют 1,33 г роданина (см. примечание), 7 г ацетата натрия и 1,1 г фурилакroleина. Раствор нагревают на водяной бане до 80°; при последующем охлаждении до 40° выпадает обильный осадок красного цвета. После охлаждения раствора кристаллы отфильтровывают, промывают их на фильтре водой и перекристаллизовывают из спирта. Выход 1,8 г (82% теоретического).

Свойства

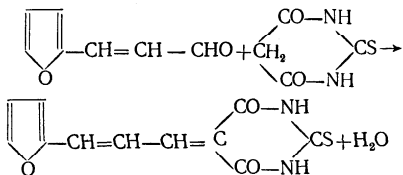
Перекристаллизованный из спирта — кристаллы в виде игл ярко-красного цвета, т. пл. 205° (с разложением). Растворим в горячем спирте, хлороформе, бензоле.

Примечание. Роданин получают по Ненскому (59) из монохлоруксусной кислоты и роданистого аммония; свежело-желтые кристаллы с т. пл. 168—170°.

3 — ФУРИЛАЛЛИДИДЕНТИОБАРБИТУРОВАЯ КИСЛОТА



М. в. 248,2



Получение (58)

0,6 г тиобарбитуровой кислоты растворяют в 75 мл 12-проц. соляной кислоты и прибавляют раствор 0,5 г фурилакroleина в 95 мл 2-проц. соляной кислоты. Образующийся при этом ярко-красный осадок отфильтровывают и многократно промывают водой. Выход 0,52 г (51,3% теоретического).

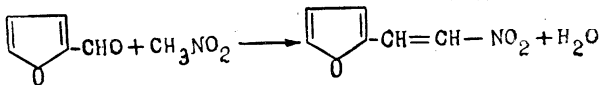
Свойства

Дважды перекристаллизованное из пиридина вещество — красные кристаллы с т. пл. 240° (с разложением).

ФУРИЛНИТРОЭТИЛЕН



М. в. 139,1



Получение (60)

В охлажденный до — 15° раствор 160 г едкого натра в 800 мл воды и 200 мл метилового спирта при перемешивании прибавляют 140 г нитрометана в течение 30 минут. При этом температура поднимается до — 10°. После прибавления 1 литра воды добавляют 200 г фурфурола в течение 20 минут, поддерживая температуру при — 10—5°. Затем реакционную смесь разбавляют еще 1 литром воды и перемешивают 10 минут. Прозрачный рас-

твор выливают в разбавленную серную кислоту (250 мл конц. серной кислоты в 2-х литрах воды); при этом выпадает желтый осадок фурилнитроэтилена, который отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из 700 мл четыреххлористого углерода. Выход фурилнитроэтилена составляет около 250 г (78—79% теоретического).

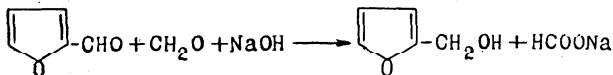
Свойства

Фурилнитроэтилен — кристаллы желтого цвета, т. пл. 74—75°.

ФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ

$C_5H_4O_2$

М. в. 98,05



Получение (62)

В литровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, помещают 96 г (1 моль) свежеперегнанного фурфурола (примечание 1), 250 мл воды и 250 мл (3,46 моля) 40-проц. раствора формальдегида (примечание 2).

Смесь охлаждают до 5°, после чего постепенно, в течение 25—30 минут, при непрерывном перемешивании, прибавляют из капельной воронки 230 г 50-проц. водного раствора едкого натра (2,87 моля), поддерживая при этом температуру реакционной смеси в пределах 15—20° (примечание 3), что достигается наружным охлаждением колбы ледяной водой и регулированием скорости прибавления щелочи.

После прибавления всего количества раствора едкого натра, продолжая перемешивание, смесь нагревают в течение пяти часов при 40—45° (температура реакционной смеси (примечание 3) и оставляют стоять при комнатной температуре 15—18 часов (примечание 4), после чего экстрагируют пятью порциями эфира по 150 мл каждая. Из соединенных эфирных вытяжек, после высушивания над безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. До 75°/15 мм перегоняется около 10 мл начальной фракции, состоящей в основном из непрореагировавшего фурфурола; затем собирают фурфуриловый спирт, кипящий при 75—76°/15 мм. Выход 80,0 г или 81,6—83,6% теоретического количества.

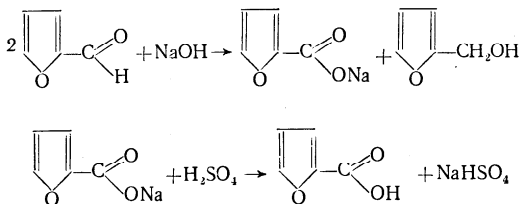
Примечания: 1. Применение технического фурфурола не отражается заметным образом на выходе фурфурилового спирта.

2. Применение эквимолекулярных количеств реагентов снижает выход фурфурилового спирта до 53—55% теоретического количества. При сокращении же указанных в тексте количеств формальдегида до 1,5 моля и едкого натра — до 1,8 моля на один моль фурфурола фурфуриловый спирт получается с выходом 71—73%. Некоторое снижение выхода компенсируется, однако, тем, что при этом количественном соотношении компонентов продолжительность реакции составляет всего 3—3,5 часа (оптимальная температура 15—25°); оставление смеси на 15—18 часов, в этом случае, не изменяет выхода фурфурилового спирта.

3. При более высоких температурах выход фурфурилового спирта сокращается за счет образования полимерных продуктов.

4. При непосредственной обработке, без оставления реакционной смеси на 15—18 часов, выход фурфурилового спирта понижается до 70%.

ПИРОСЛИЗЕВАЯ КИСЛОТА И ФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ



Получение

В двухлитровую колбу, снабженную капельной воронкой и механической мешалкой, помещают 300 г фурфурола, охлаждают его до 5—8° и приливают из капельной воронки 247 г 33,3-проц. раствора технического едкого натра с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20°. Продолжительность прибавления зависит от того, насколько хорошо охлаждается масса; обычно на это нужно несколько часов. После прибавления всего раствора едкого натра перемешивание продолжают еще 1 час.

Во время реакции выделяется значительное количество натриевой соли пирослизевой кислоты в виде мелких чешуйчатых кристаллов. По окончании перемешивания реакционной смеси дают нагреться до комнатной температуры, после чего прибавляют такое количество воды, которое оказывается как раз достаточным для растворения натриевой соли (около 100 мл). После этого из полученного раствора тщательно экстрагируют фурфуриловый спирт эфиром, повторяя экстрагирование 5—6 раз и используя в общей сложности 500—600 мл эфира. Эфирный раствор фурфурилового спирта подвергают перегонке до тех пор, пока температура жидкости (не паров!) не достигнет 95°. Из остатка выделяют фурфуриловый спирт или перегонкой при обычном давлении, собирая фракцию 168—172°, или перегонкой в вакууме, собирая фракцию 75—77° при 15 мм. Выход фурфурилового спирта — 93—98 г (61—63% теоретического). Водный раствор, содержащий натриевую соль пирослизевой кислоты, подкисляют по конго 40-проц. H₂SO₄, на что требуется около 120 мл. По охлаждении раствора отсасывают выкристаллизовавшуюся пирослизевую кислоту. Полученная неочищенная кислота содержит значительное количество NaHSO₄ и окрашена в темный цвет. Для получения более чистого продукта пирослизевую кислоту подвергают перекристаллизации или перегонке в вакууме.

В первом случае кислоту растворяют в 690 мл кипящей воды, раствор кипятят с небольшим количеством животного угля в течение 10—15 мин., фильтруют, охлаждают, все время перемешивая, до 10—20° (примечание 1) и выкристаллизовавшуюся пирослизевую кислоту отсасывают; получается желтый продукт, который при хранении несколько темнеет. Выход пирослизевой кислоты с т. пл. 121—124° составляет 108—114 г (60—63% теоретического). Полученный продукт достаточно чист для большинства целей. Для дальнейшей очистки ее можно еще раз перекристаллизовать из горячей воды.

Наилучший продукт получается при перегонке в вакууме (т. кип. 141—144° при 20 мм), которая проводится из колбы с широкой и низко расположенной отводной трубкой, соединенной с приемником, имеющим отвод к насосу. Выход перегнанной кислоты 75—85% от веса сырой кислоты.

Свойства

Пирослизевая кислота ($C_6H_4O_3$, м. в. 112,08) — иглы из воды, т. пл. 133—4°. т. кип. 230—2°, частично сублимируется при 100°. В воде при 0° растворяется около 2,7% кислоты. Растворима в спирте, эфире, бензоле.

Фурфуриловый спирт ($C_6H_6O_2$, м. в. 98,1) — желтоватая жидкость с т. к. 170—171° при атм. давлении, n_D^{20} 1,4868, d_4^{20} 1,1285. Смешивается с водой, хорошо растворим в спирте, эфире.

Примечания: 1. При охлаждении ниже 16° вместе с пирослизевой кислотой начинает выпадать кислый сернокислый натрий.

2. Выше описан видоизмененный в деталях способ Вильсона (39).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ulrich, Jaresber, F. Chem., 1860, 259
2. Ulrich, Chemical News, 3, 116 (1861)
3. J. Nachikama, M. Jmoto, C. A., 44, 8859 (1950)
4. В. М. Родионов, А. М. Федорова, ЖОХ, 7, 947 (1937)
5. S. Harzlet, R. Callison, J. Am. Chem. Soc., 66, 1248 (1944)
6. E. Fischer, Ber., 13, 1334 (1880); Ann., 211, 218 (1882)
7. J. Schmidt, Ber., 13, 2342 (1880)
8. J. Schmidt, Ber., 14, 574, 1459 (1881)
9. L. Claisen, Ber., 14, 2468 (1881)
10. Lindauer, Monatsh., 21, 79 (1900)
11. I. Schmidt, Ann., 547, 270 (1941)
12. M. D. Ivanoff, Bull. Soc. chim., 35, 1658 (1924)
13. R. Michlet, Bull. Soc. chim., 49, 1283 (1931)
14. I. Kasuwagi, Bull., Chem. Soc. Japan, I, № 5, 90 (1926)
15. D. Turner, J. Am. Chem. Soc., 71, 612 (1949)
16. N. Махм, М. Попescu, Bull. Soc. Chim. Fr., (5), 5, 49 (1938)
17. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, В. В. Зеленкова, ЖОХ, 20, 1085 (1950)
18. А. А. Пономарев, М. Д. Липанова, ЖОХ, 23, 1719 (1953)
19. Синтезы орг. препаратов, т. 1, 351, Иностр. лит., 1949
20. S. Kostanekski, Podrajansky, Ber., 29, 2248 (1896)
21. М. Н. Тиличенко, В. Г. Харченко, Научн. Ежегодник СГУ за 1954 г., 503
22. М. Н. Тиличенко, В. Г. Харченко, ДАН СССР, 110, № 2, 226 (1956)
23. I. Ghiele, Landers, Ann., 369, 303 (1909)
24. И. П. Цукерваник, Г. Ф. Потемкин, ДАН Узб. ССР, № 8, 26 (1951)
25. C. Koelsch, J. Am. Chem. Soc., 66, 2126 (1944)
26. A. Ludwig, E. Kehrler, Ber., 24, 2776 (1891)
27. L. Claisen, Ann., 218, 121, 129 (1883)
28. E. Knoevenagel, Ber., 31, 730 (1898)
29. C. Liebermann, Ber., 27, 285 (1894)
30. S. Rajagopalan, C. A., 37, 1423 (1943)
31. A. Baeyer, Ber., 10, 357 (1877)
32. W. Marckwald, Ber., 20, 2812 (1887)
33. H. Hill, Ber., 20, 3359 (1887)
34. A. Titherley, J. Spenser, J. Chem. Soc. London, 85, 186 (1904)
35. L. Claisen, Ber., 24, 143 (1891)
36. Брит. пат. 56929, C. A., 42, 928 (1948)
37. М. В. Лихошерстов, А. А. Арсеньюк и др., ЖОХ, 20, 627 (1950)
38. A. Hinz, Meyer, Schucking, Ber., 76B, 676 (1943)
39. Синтезы орг. препаратов, 1, 451, Иностр. лит. (1949)
40. K. Alder, C. Schmidt, Ber., 76B, 183 (1943)
41. А. А. Пономарев, В. А. Афанасьев, Н. И. Курочкин, ЖОХ, 23, 1426 (1953); ДАН СССР, 87, 983 (1952)
42. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, И. Маркушина, К. Сапунар, ЖОХ, 27, 110 (1957); ДАН СССР, 93, 297 (1953)
43. Semmler, Ber., 36, 4367 (1903); Ber., 39, 726 (1906); Ber. 42, 2355, 1909
44. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, Уч. зап. СГУ, 43, 53 (1956)
45. А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова, Уч. зап. СГУ, 30, 161 (1952)

46. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, Уч. зап. СГУ, 25, 70 (1951)
47. D. Voglander, *Novohm*, Бер., 29, 1839 (1896)
48. А. А. Пономарев, М. Д. Липанова, Уч. зап. СГУ, 25, 113 (1951)
49. Hartmann, Dickey, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1228 (1933)
50. Weis, Appel, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3666 (1948)
51. I. Bremner, D. Jones, *англ. пат.* 605021; *C. A.*, 43, 690 (1949)
52. Poggi, A. Raoul и др.; *Gazz. Chem. Ital.*, 84, № 5—6, 528 (1954)
53. В. Г. Харченко, *Науч. Ежегодник СГУ за 1955 г.* (в печати)
54. Lindauer, *Monatsh.*, 21, 72 (1900)
55. Синтезы орг. препаратов, сб. 3, 455, *Иностр. лит.* (1952)
56. Синтезы орг. препаратов, сб. 3, 456, *Иностр. лит.* (1952)
57. E. Koesenpaele, *Ber.*, 31, 2565 (1898); *App.*, 402, 111 (1914); Синтезы гетероциклических соединений, 2, 40 (1957)
58. А. А. Пономарев, П. С. Дичкова, Уч. зап. СГУ, 42, 45 (1955)
59. Nencki, *J. pr. chem.*, (2), 162 (1877)
60. Moldenhauer, *App.*, 583, 3/ (1953)
61. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, *ЖОХ*, 27, 1075 (1957)
62. А. М. Беркенгейм, Т. Ф. Данкова, *ЖОХ*, 9, 924 (1939); Синтезы гетероциклических соединений, 2, 79, Ереван, 1957

3. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ ФУРАНОВОМ ЦИКЛЕ

Реакции замещения в фурановом ряду были уже довольно подробно рассмотрены ранее, в общем обзоре химических свойств фурановых соединений (см. часть 1), и сопоставлены с аналогичными реакциями алифатических и ароматических веществ. В частности, было отмечено, что эти реакции у фурана и его производных протекают в общем легче, чем у бензола; в ряде случаев была показана аналогия с непредельными соединениями жирного ряда. Вместе с тем, фуранам присущи некоторые особенности, которые проявляются и в реакциях замещения.

К их числу относится прежде всего то, что фуран и его производные с электроположительными заместителями при ядре (в том числе гомологи фурана) весьма чувствительны к действию минеральных кислот и окислителей. Поэтому реакции замещения, при которых используются или в условиях опыта образуются подобные реагенты, протекают обычно плохо, вследствие побочных процессов расщепления цикла. Наоборот, наличие при цикле, особенно в α -положении, электроотрицательной группы (например, карбоксильной, карбалдоксильной, карбонильной и др.) стабилизирует фурановый цикл, и такие производные фурана образуют с вполне удовлетворительными выходами продукты замещения даже при действии энергичных реагентов, в том числе и сильных минеральных кислот.

Этим определяется выбор препаративных условий; для фурановых веществ первой группы они должны быть относительно мягкими.

Тем не менее, ряд реакций замещения протекает с достаточно хорошими результатами и с самим фураном или его алкилгомологами.

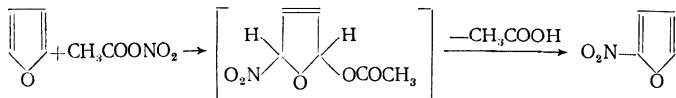
Так например, ацилирование фурана ангидридами органических кислот в присутствии каталитических количеств иода, иодистоводородной кислоты (1), фосфорной кислоты и некоторых других минеральных кислот (2), а также хлорного олова (3) и фтористого бора (4,5) происходит легко и дает хорошие выходы фурилалкилкетонов.

Равным образом должно быть отмечено, что фуран в среде диоксана с относительно приличными выходами образует α -бромфуран при действии бромциана (6), а при использовании диоксандибромида при 0° выход бромфурана достигает 80% (7).

Известно также, что фуран вступает в реакцию Гаттермана с цианистым водородом и хлористым водородом, образуя фурфурол (8).

Фуран и его гомологи легко подвергаются хлормеркурированию, протекающему в щелочной среде, образуя моно- и полихлормеркурипроизводные (9). При действии натрий- и литийорганических соединений α -водородный атом фурана и метилфурана может быть замещен на металл (10—11).

Наконец, смесь уксусный ангидрид — азотная кислота (ацетилнитрат) нитрует фуран и таким образом может быть получен α -нитрофуран (12). Напомним, что эта реакция протекает через стадию образования промежуточного продукта присоединения ацетилнитрата к фурановому циклу в положение 1,4, что может быть пояснено нижеследующей схемой:



В то же время, алкилирование фурана по Фриделю-Крафтсу в присутствии AlCl_3 осуществить не удастся, так же, как и прямое сульфирование фурана действием серной кислоты. Однако последнее можно провести с хорошим выходом при использовании пиридинсульфотриоксида (13).

Наиболее успешно реакции замещения протекают у пироглищевой кислоты и ее эфиров, а также ее гомологов и других фуранкарбоновых кислот. В этом случае с хорошими результатами удается осуществить не только реакции нитрования, галогидирования свободным галогидом и ацилирования, но и алкилирование по Фриделю-Крафтсу, галогидметилирование, а также сульфирование с помощью серной кислоты и т. д.

Некоторые из этих реакций (нитрование, галогидирование, алкилирование) могут быть с успехом осуществлены и с фурфуролом и его гомологами, а также с фурановыми кетонами и пр.

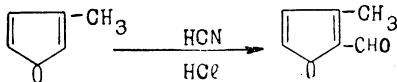
При реакциях замещения почти всегда занимается свободное α -положение в цикле. Если его нет, то возможно замещение при β -углеродном атоме или, в некоторых случаях, вытеснение из α -положения уже имеющегося заместителя. Исключением является единственный известный пока факт вступления алкильной группы в β -положение при свободном α -, а именно, при алкилировании фурфурола хлористым изопропилом в присутствии AlCl_3 (14). Интересно отметить, что при алкилировании фурфурола в тех же условиях высшими галогидными алкилами наблюдается только α -ориентация.

Таким образом, основным правилом ориентации при введении заместителя в ядро фурана является его вступление в одно из свободных α -положений. В отличие от бензола, это правило выполняется независимо от химической природы уже имеющегося в цикле и вступающего заместителя. Несомненно, что особая реакционность α -углеродных атомов обусловлена влиянием кислородного атома цикла; однако универсальность α -ориентации все еще нуждается в известном объяснении.

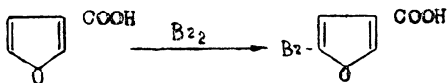
Несмотря на то, что основное направление реакций замещения определяется указанным выше правилом, можно подметить также и некоторые более тонкие особенности в течении их, зависящие главным образом от структуры фуранового соединения.

Прежде всего, следует указать, что наличие двух электроположительных заместителей при фурановом цикле понижает устойчивость последнего; два электроотрицательных заместителя, наоборот, стабилизируют цикл, но в то же время затрудняют дальнейшие реакции замещения.

Место и характер имеющегося заместителя также известным образом сказываются на положении второго. Так например, электроположительный заместитель в β -положении ориентирует в ближайшее к нему свободное α -положение. Это наблюдается при реакции Гаттермана с 3-метилфураном, приводящей к образованию 3-метилфурфурола (15). При на-

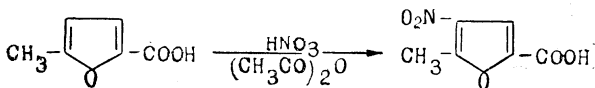
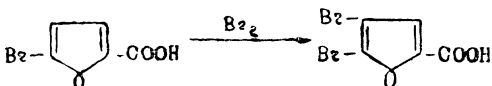


личии в β -положении электроотрицательного заместителя тоже происходит ориентация вступающей группы в α -положение, но предпочтительно — в противоположное к имеющемуся заместителю. Так, при бромировании фуран-3-карбоновой кислоты образуется 5-бромфуран-3-карбоновая кислота:

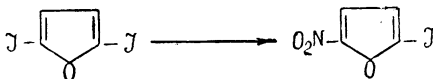


Если оно занято, то замещение происходит при ближайшем к первому заместителю α -углеродном атоме.

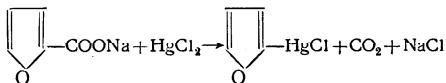
Производные с двумя отрицательными заместителями в α , α' -положениях, как уже указывалось, устойчивы к химическим воздействиям и обычно не склонны к дальнейшим реакциям замещения. Если же в α -положении имеются один отрицательный и один положительный заместитель, вступление нового заместителя возможно, причем он занимает β -положение, соседнее с положительным ориентантом, как это явствует из ниже следующих примеров:



Наконец, иногда происходит вытеснение имеющегося заместителя новым. Например, 2,5-дифуран при нитровании образует 2-иод-5-нитрофуран (9).



Натриевые соли фуранкарбоновых кислот при действии сулемы образуют α -хлормеркурифураниды (9):



Эти наблюдения, конечно, недостаточны для уверенного предсказания направления течения тех или иных реакций замещения с различными фуранами, но тем не менее могут оказаться полезными для исследователя.

Препаративные условия различных реакций явствуют из описания различных синтезов.

Ниже приведены примеры многих реакций замещения в ядро фурана у различных соединений этого ряда, в том числе реакции галоидирования, нитрования, ацилирования, галоидметилирования и хлормеркурирования.

2- БРОМФУРАН



М. в. 146,98



Получение (6)

Смешивают 6,8 г (0,1 моля) фурана, 10,6 г (0,1 моля) бромциана в 50 мл абсолютного, свободного от перекисей диоксана и оставляют раствор стоять на 8 дней при комнатной температуре. Затем добавляют 80 мл 10-проц. раствора едкого натра, содержащего 12,6 г сульфита натрия. Смесь нагревают 1 час при 100°, после чего отгоняют с водяным паром. Полученное масло отделяют, промывают три раза водой (по 200 мл), сушат прокаленным хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию 62—65° при 210 мм. Выход 7,2 г (или 48% теоретического).

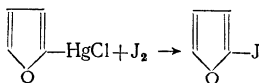
Свойства

Бромфуран—тяжелая жидкость, т. кип. 102—103°, n_D^{20} 1,4980; растворим в спирте, нерастворим в воде.

2- ИОДФУРАН



М. в. 194



Получение (9)

К 40 г 2-хлормеркурифурана, суспензированного в 660 мл воды, медленно и при энергичном взбалтывании прибавляют раствор 59,7 г иода и 77,5 г иодистого калия в 330 мл воды. По окончании реакции прибавляют 1,5 г гипосульфита натрия, чтобы освободиться от избытка иода, смесь перегоняют с водяным паром. 2-иодфуран собирается в дистиллате в виде тяжелого желтого масла, которое отделяют, растворяют в эфире, сушат хлористым кальцием и перегоняют в вакууме. Выход переменный.

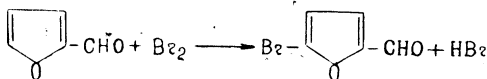
Свойства

2 иодфуран — желтое масло, т. кип. 43—45° при 15 мм, n_D^{20} 1,5661, d_4^{20} 2,024, разлагается при стоянии; несколько более стабилен в эфирном растворе.

5. БРОМФУРФУРОЛ



М. в. 174,99



Получение (16)

Бромирование фурфурола проводят в 0,5 л круглодонной колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, обратным холодильником и стеклянной трубкой для подвода сухого азота.

К раствору 28,8 г (0,3 г-моля) свежеперегнанного фурфурола (примечание 1) в 120 мл дихлорэтана добавляют по 0,005 г серы и гидрохинона и при нагревании на кипящей водяной бане при перемешивании и пропускании азота добавляют из капельной воронки 57,5 г (0,36 г-моля) брома в 150 мл дихлорэтана. Бром добавляют с такой скоростью, чтобы он успевал прореагировать. По окончании прибавления брома (около 2 часов) нагревание с перемешиванием продолжают еще приблизительно 2 часа до прекращения выделения бромистого водорода. Затем реакционную смесь подвергают перегонке с водяным паром (примечание 2).

В первый приемник собирают растворитель с водой, и как только в холодильнике появляются кристаллы бромфурфурола, приемник меняют и начинают собирать бромфурфурол. Последний затем отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2—3 раза холодной водой и сушат на воздухе или в эксикаторе над прокаленным CaCl_2 . Т. пл. 81—82°.

Свойства

Бромфурфурол — бесцветные иглы со слабым характерным запахом, температура плавления перекристаллизованного из 95-проц. спирта и высушенного в вакуум-эксикаторе над прокаленным хлористым кальцием 84°, т. кип. 112° (16 мм).

Хорошо растворим в горячем спирте, бензоле, нерастворим в воде. При хранении темнеет (примечание 3).

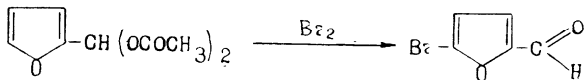
Примечания: 1. Успех реакции зависит от полного отсутствия влаги в исходных продуктах.

Бром и дихлорэтан сушат прокаленным хлористым кальцием. Азот сушат пропуская через конец H_2SO_4 и прокаленный CaCl_2 . Технический фурфурол промывают 10-процентным раствором соды, затем холодной водой 3—4 раза, сушат прокаленным сульфатом натрия и разгоняют. Отобранная фракция при 158—160° еще раз сушится прокаленным сульфатом натрия и перегоняется при 160°C.

2. Отгонять растворитель до перегонки с паром не рекомендуется, т. к. во время перегонки в присутствии растворителя происходит более равномерное разложение бромангидрида пироглизовой кислоты.

3. Бромфурфурол, дважды перегнанный с водяным паром, более устойчив при хранении, чем бромфурфурол, очищенный перекристаллизацией из спирта.

5-БРОМФУРФУРОЛ



Получение (17)

Раствор 49,5 г (0,25 моля) фурфуролдиацетата в 100 мл хлороформа прибавляют к охлажденному раствору бромпиридинового комплекса, приготовленного прибавлением 80 г (0,5 моля) брома к 39,5 г (0,5 моля) пиридина в 100 мл сероуглерода, к которому прибавлено 100 мл хлороформа. Оставляют эту смесь стоять три дня, встряхивая время от времени, затем экстрагируют водой, разбавленной уксусной кислотой, и сушат безводным сульфатом натрия. Продукт, первоначально перегнанный в пределах 90—95° (8 мм), плавится при 80°. Затем при перегонке с паром получают 15 г (34,1%) бромфурфурола, плавящегося при 82°.

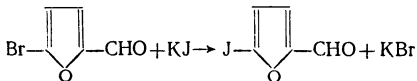
Свойства

Т. кип. 112° (16 мм), т. пл. 82°.

5- ИОДФУРФУРОЛ

$C_5H_3O_2J$

М. в. 221,99



Получение (16)

Смесь из 7 г (0,04 моля) бромфурфурола и 7 г (0,042 моля) безводного KJ и 36 мл ледяной уксусной кислоты кипятят 1 час на песчаной бане с обратным холодильником.

Из прозрачного раствора уже через 12—15 минут начинает выпадать осадок на дно; при дальнейшем нагревании осадок увеличивается и раствор становится красно-коричневым. Через час к охлажденной реакционной смеси добавляют 100 мл воды при помешивании, при этом наблюдается выделение обильного осадка, который после 1,5 часового стояния отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат.

Выход 6,85 г—7,1 г или 77—80% теоретического. Кристаллы плавятся при 124,5—126°.

Иодфурфурол растворяют в 30 мл спирта, добавляют 0,5 г животного угля, кипятят 10 минут и фильтруют. Из фильтрата выпадают желтые иголки, при добавлении равного объема воды из раствора выпадает дополнительно обильный осадок желтых пушистых иголочек. Кристаллы отсасывают, промывают 3—4 раза холодной водой и оставляют на ночь в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Т. пл. 127—128°.

Выход 6,4 г или 72,1% теоретического.

Свойства

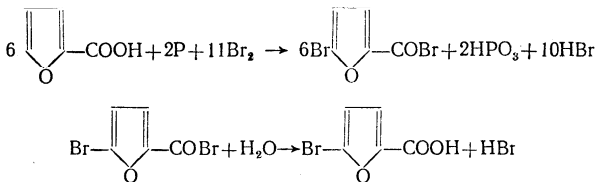
Перекристаллизованный из горячей воды — длинные белые иглы с т. пл. 127—128°C; при хранении темнеет. Растворим в спирте, диоксане, бензоле; нерастворим в воде.

5- БРОМФУРАН -2- КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

(5-бромпирозливая кислота)

$C_5H_3O_3Br$

М. в. 190,94



Получение (18)

Реакцию проводят в двухлитровой круглодонной колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой. Для поглощения выделяющегося при реакции бромистого

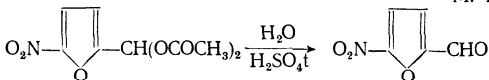
Свойства

После перекристаллизации из спирта слегка желтоватые кристаллы с т. пл. 91—92°.

5-НИТРОФУРФУРОЛ

$C_5H_3O_4N$

М. в. 141,07



Получение (20)

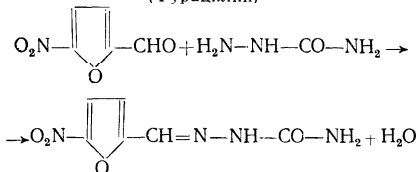
К 11 г нитрофурфуролдиацетата, находящегося в трехгорлой полулитровой колбе, снабженной механической мешалкой, воздушным холодильником и капельной воронкой, при перемешивании в течение 15 мин. прибавляют раствор 13,3 мл конц. H_2SO_4 (уд. вес 1,83) в 49 мл воды. Затем раствор нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 часа. В течение всего опыта в колбу пропускают умеренный ток CO_2 . Нитрофурфурол выделяется на дне колбы в виде темно-вишневого масла. По охлаждении реакционной смеси нитрофурфурол экстрагируют 250 мл эфира. Эфирный экстракт промывают небольшими порциями воды до исчезновения положительной реакции на SO_4^{2-} и сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию нитрофурфурола в пределах 128—132° при 10 мм. Выход 75—80% теоретического.

Свойства

Нитрофурфурол — желтоватая маслянистая жидкость, быстро кристаллизующаяся в светло-желтые кристаллы с т. пл. 35—36°. Перекристаллизовывается из петroleйного эфира. Слабо растворим в воде.

СЕМИКАРБАЗОН 5-НИТРО-2-ФУРФУРОЛА

(Фурацилин)



2 г солянокислого семикарбазида и 2 г уксуснокислого калия растворяют в 6 мл воды. 1,5 мл этого раствора смешивают со спиртовым раствором 0,2 г нитрофурфурола и смесь нагревают в течение 2 часов на водяной бане в колбочке с обратным холодильником. Желтого цвета осадок отфильтровывают, промывают разбавленным спиртом и сушат на воздухе. Выход количественный.

Свойства

После перекристаллизации из спирта канареечно-желтые кристаллы с т. пл. (с частичным разложением) 230—232° (примечание 1).

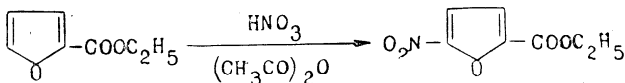
Примечания: 1. Семикарбазон нитрофурфурола существует в виде двух кристаллических модификаций: лимонно-желтые кристаллы с т. пл. 230—232° и оранжево-желтые с т. пл. 238—240° (21). Бактерицидные свойства обеих форм одинаковы.

2. О фурацилине и его свойствах см. (22, 23)

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-НИТРОПИРОСЛИЗЕВОЙ КИСЛОТЫ
(этиловый эфир 5-нитро-2-фуранкарбоновой кислоты)

$C_7H_7O_5N$

М. в. 185,14.



Получение

К 80 г предварительно охлажденного до -5° уксусного ангидрида, находящегося в трехгорлой полулитровой колбе, снабженной мешалкой, бюреткой и обратным холодильником, при перемешивании прикапывают 50 г азотной кислоты (уд. в. 1,51). К полученной нитрующей смеси при непрерывном помешивании по каплям прибавляют раствор 20 г этилового эфира пирослизевой кислоты в 30 г уксусного ангидрида, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась при -10 — -15° и, во всяком случае, не превышала -5° (примечание 1). По окончании прибавления всего раствора этилового эфира пирослизевой кислоты содержимое колбы небольшими порциями выливают в толченый лед; при этом промежуточный продукт нитрования выделяется в виде тяжелого желтого масла. Последнее тщательно экстрагируют 250 мл эфира, экстракт сушат сульфатом натрия, эфир отгоняют, а к остатку прибавляют равный объем свежеперегнанного пиридина. Через несколько минут наблюдается самопроизвольное вскипание жидкости, ее немедленно выливают в ледяную воду. При этом этиловый эфир пирослизевой кислоты выделяется сразу в виде чешуйчатых кристаллов кремового цвета, образующих комки на дне сосуда. Осадок отфильтровывают на бюхнеровской воронке, промывают ледяной водой, после чего очищают двукратной перекристаллизацией из спирта, причем первый раз обесцвечивают раствор животным углем. Выход 50—55% теоретического.

Свойства

Этиловый эфир нитро-пирослизевой кислоты — желтоватые кристаллы, т. пл. 100 — 101° ; хорошо растворим в горячем спирте, слабо растворим в эфире, бензоле, очень плохо в кипящей воде.

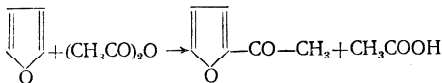
Примечания: 1. Для получения удовлетворительных результатов необходимо следить за соблюдением указанного температурного режима. Для охлаждения реакционной колбы применяют ванну из охлаждающей смеси.

2. Описанный метод представляет несколько уточненный способ Марки (24).

2-АЦЕТИЛФУРАН
(Метил -2- фурилкетон)

$C_6H_6O_2$

М. в. 110,11



Получение

В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и термометром, помещают 58 г (0,85 моля) фурана и 107 г (1 моль) 95-проц. уксусного ангидрида. Смесь охлаждают до 0° , после чего быстро добавляют 2,8 г иодисто-

водородной кислоты (49-проц.). Реакция протекает бурно с разогреванием и температуру реакционной смеси поддерживают не свыше 25° с помощью ледяной бани. После того, как реакция прекратится, смеси позволяют нагреться до комнатной температуры и продолжают перемешивание еще 30 минут, после чего в колбу добавляют 200 мл холодной воды и перемешивают в течение 30 минут. Смесь переносят в делительную воронку и дают отстояться. Органический слой отделяют, водный слой экстрагируют двумя порциями по 50 мл хлороформа. Экстракт присоединяют к основному продукту и промывают хлороформенный раствор 10-проц. раствором карбоната натрия до нейтральной реакции, затем раствором гипосульфита натрия и небольшим количеством воды, после чего сушат безводным сульфатом натрия. Хлороформ отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 62—64° при 12 мм. Продукт при стоянии кристаллизуется; т. пл. 30—32°. Выход 60% теоретического.

Свойства

2-Ацетилфуран — бесцветное масло или кристаллы с запахом, напоминающим ацетофенон. Т. пл. 32°, n_D^{20} 1,5017. Растворим в эфире, бензоле, спирте и ацетоне; плохо растворим в воде.

Семикарбазон т. пл. 150° (из метилового спирта), 2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 219—220°.

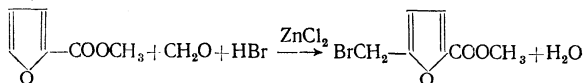
Примечания: 1. Необходимо следить за соблюдением температурного режима реакции. Большое значение для удовлетворительного выхода ацетилфурана имеет также качество уксусного ангидрида.

2. Описан несколько измененный способ Хартфа (1).

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-БРОММЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

$C_7H_7O_3Br$

М. в. 219,03



Получение (25)

В литровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы (для ввода бромистого водорода), газоотводной трубкой и термометром, помещают 126 г (1 моль) метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты с тем. кип. 180—181° (760 мм), 250 мм сухого дихлорэтана (примечание 1), 45 г параформальдегида (что в пересчете на формальдегид составляет 1,5 моля) и 34 г (0,25 моля) безводного хлористого цинка.

Мешалку пускают в ход, и в реакционную смесь пропускают через промывную склянку с серной кислотой быстрый ток бромистого водорода; при этом температура смеси постепенно повышается. Реакцию следует вести при температуре, не превышающей 24—26°, для чего необходимо охлаждать колбу водой (примечание 2).

Реакция длится 2—2,5 часа. Конец ее определяют переходом в раствор всего количества параформальдегида; при этом саморазогревание постепенно прекращается. К концу реакции смесь принимает темно-красную окраску.

Смесь сливают в колбу, содержащую 0,5 литра холодной воды (примечание 3), отделяют нижний слой дихлорэтана и промывают его тремя порциями воды по 100 мл каждая. После высушивания хлористым каль-

нием отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая жидкость, кипящую при 124—126°/2,5 мм. Вещество в приемнике полностью кристаллизуется; т. пл. 32—36°.

Выход 173—175 г или 78,9—79,9% теоретического количества.

Свойства

Метилловый эфир 5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты — кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и растворяющееся в обычных органических растворителях.

Примечания: 1. Применение в качестве растворителя хлороформа, четыреххлористого углерода и тетрахлорэтана не отражается на выходе.

2. Температура 24—26° является оптимальной; при более низкой температуре реакции идет слишком медленно, а при более высокой — происходит осмоление, снижающее выход.

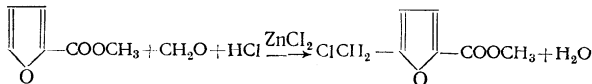
3. Метилловый эфир 5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты раздражает не только слизистую оболочку, но и кожный покров лица и рук. Поэтому реакцию, обработку реакционной смеси и выделение продукта следует производить под тягой, соблюдая необходимые меры предосторожности.

4. Описанным способом можно получить этиловый эфир 5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты.

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-ХЛОРМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

$C_7H_7O_2Cl$

М. в. 174,59



Получение (26)

В литровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, изогнутой трубкой, доходящей до дна колбы, термометром и газоотводной трубкой, помещают 126 г (1 моль) метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 180—181°/760 мм, 250 мл сухого дихлорэтана (примечание 1), 45 г параформальдегида (что в пересчете на формальдегид составляет 1,5 моля) и 34 г (0,25 моля) безводного хлористого цинка. Перемешивая смесь, пропускают в колбу через промывную склянку с серной кислотой быстрый ток хлористого водорода. Температура реакционной смеси постепенно повышается; во избежание осмоления реакцию ведут при охлаждении колбы водой, поддерживая температуру смеси не выше 24—26°. Реакция длится около 2 часов; конец ее определяют переходом в раствор всего количества параформальдегида; при этом саморазогревание постепенно прекращается и смесь принимает светло-желтую окраску.

Содержимое колбы сливают в 0,5 литра холодной воды (примечание 2), отделяют нижний слой дихлорэтана и промывают его тремя порциями воды по 100 мл каждая. После высушивания хлористым кальцием отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, перегоняющееся при 114—116°/3 мм. При стоянии отогнанное вещество полностью кристаллизуется; т. пл. 34—36°.

Выход 141—143 г или 80,7—81,9% теоретического количества.

Свойства

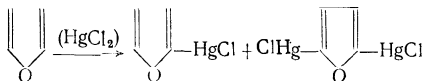
Метилловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты — светло-желтое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и растворяющееся в обычных органических растворителях; при долгом хранении темнеет.

Примечания: 1. Применение в качестве растворителя хлороформа, четыреххлористого углерода и тетрахлорэтана не отражается на чистоте и выходе продукта.

2. Метилвый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты раздражает не только слизистую оболочку, но и кожный покров лица и рук, вследствие чего реакцию, обработку реакционной смеси и выделение продукта следует проводить под тягой, соблюдая необходимые меры предосторожности.

3. Аналогичным образом получают этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый и изобутиловый эфиры 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты; выходы этих эфиров колеблются в пределах 80—90% теоретического.

2-ХЛОМЕРКУРИФУРАН и 2,5-ДИХЛОМЕРКУРИФУРАН



Получение (9)

90 г двухлористой ртути растворяют в 1300 мл воды и смешивают с раствором 180 г ацетата натрия в 660 мл воды. К полученному раствору прибавляют 23 г фурана, растворенного в 140 мл спирта. Вскоре начинается выделение осадка хлормеркурипроизводных; для завершения реакции реакционную смесь оставляют в покое на двое суток. Смесь меркурипроизводных отфильтровывают и обрабатывают кипящим этиловым спиртом (около 600 мл); горячий раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования. На фильтре остается нерастворимый в спирте 2,5-дихлормеркурифуран, из фильтрата по охлаждению выпадают бесцветные кристаллы 2-хлормеркурифурана. После повторной перекристаллизации последнего из спирта т. пл. 151°. Выход 2-хлормеркурифурана 25—30% теоретического, 2,5-дихлормеркурифурана — около 15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Hartough, A. Kosak, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2639 (1946)
2. Н. Hartough, A. Kosak, J. Am. Chem. Soc., **69**, 3093 (1947)
3. Я. Л. Гольдфарб, Л. Сморгонский, ЖОХ, **8**, 1523 (1938)
4. R. Levine, G. Heid, M. Farrar, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1207 (1949)
5. Н. Hartough, A. Kosak, J. Am. Chem. Soc. **70**, 867 (1948)
6. A. Klorp, G. Wright, J. Org. Chem., **4**, 142 (1939)
7. А. П. Терентьев, Л. И. Беленький, Л. А. Яновская ЖОХ **24**, 1265 (1954).
8. T. Reichstein, Helv. Chem. Acta **13**, 356 (1930)
9. H. Gilman, G. Wright, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3302 (1933)
10. H. Gilman, Breuer, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1123 (1934)
11. H. Gilman, Bebb, J. Am. Chem. Soc., **61**, 109 (1939)
12. Marquis, Ann. chim. Phys., (8), **4**, 200 (1905)
13. А. П. Терентьев, Л. А. Казизына, ЖОХ, **18**, 723 (1948); ДАН, **51** 653 (1946)
14. H. Gilman, Calloway, Burfner, J. Am. Chem. Soc., **57**, 906 (1935)
15. T. Reichstein, Zschokke, Georg, Helv. Chim. Acta, **14**, 1277 (1933)
16. З. Н. Назарова, ЖОХ, **24**, 575 (1954); ЖОХ, **25**, 539 (1955)
17. H. Gilman, G. Wright, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1170 (1930)
18. А. Л. Мнджоян, ЖОХ, **16**, 751 ((1946); Синтезы гетероциклических соединений, **1**, 15 (1956)
19. W. Kimmel; G. Coleman, W. Stillman, амер. пат. 2. 490 006; C. A., **44**, 15403 (1950)
20. H. Gilman, G. Wright, J. Am Chem. Soc., **52**, 2552 (1930)
21. R. Raffaui, F. Austin, J. Am. Chem. Soc. **72**, 756 (1950)
22. M. Dodd, J. Pharm. Exptl. Ther. **311** (1946)
23. Фурацилин и опыт его применения, изд. АН Латв. ССР, Рига, 1953
24. R. Marquis, Bull. Soc. Chim. Fr. (3) **31**, 1278 (1904)
25. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, ДАН. Арм. ССР, **17**, 101 (1953) Синтезы гетероциклических соединений, **1**, 24 (1956)
26. А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, ДАН Арм. ССР, **17**, 101 (1953); Синтезы гетероциклических соединений, **1**, 36 (1956)

4. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Присоединение водорода к различным фурановым соединениям может быть осуществлено как каталитическим путем, так и с помощью водорода *in statu nascendi* и косвенными методами.

Практическое использование реакции восстановления водородом в момент выделения ограничено неприменимостью в отношении большинства фурановых соединений сильно кислых реагентов. Поэтому неизвестно восстановление фуранов по Клемменсену и в других подобных условиях. Изучалось действие амальгамы натрия, натрия в спирте, натрия и уксусной кислоты и т. п. Во всех этих случаях восстановление двойных связей цикла не наблюдалось; водород присоединялся только к кратным связям в боковой цепи, особенно легко к сопряженной системе связей α, β -непредельных кетонов и т. д.

Так например, фурфурол амальгамой натрия восстанавливается в фурфуриловый спирт (1), фурфурилиденацетон и некоторые его гомологи — в фурилбутанон и его гомологи (2); при действии натрия в спирте на фурфурилиденацетон был получен фурфурилацетофенон (3) и т. д.

Литий-алюминий гидрид был с успехом применен в ряде случаев при восстановлении карбоксильной и карбалдоксильной групп до спиртовой (4, 5, 6), а также оксимов до аминов (7); фурановый цикл при этом не затрагивается.

Восстановление по Меервейну-Пондорфу, с помощью алкилатов алюминия, оказалось удобным при синтезе некоторых фурановых спиртов, исходя из соответствующих альдегидов и кетонов. Из непредельных альдегидов при этом легко получают фурилаллиловые спирты (8, 9).

Наконец, восстановление по Кижнеру, разложением гидразонов фурановых альдегидов и кетонов, приводит к образованию фурилалканов (9, 11, 12).

Неизмеримо большие препаративные возможности открываются при каталитическом гидрировании фурановых соединений.

Общеизвестно огромное значение каталитических процессов в современной препаративной органической химии и в промышленности органического синтеза. В настоящее время трудно указать такую область органической химии или промышленности, связанной с синтезом или переработкой органических веществ, где бы каталитические реакции не играли заметную роль; многие новые отрасли промышленности обязаны своим возникновением достижениям органического катализа.

Удивительные успехи в области теории и практики катализа являются в значительной мере следствием выдающихся работ русских ученых (Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. А. Баландин, С. З. Рогинский, Н. И. Кобозев, Н. И. Шуйкин и др.)

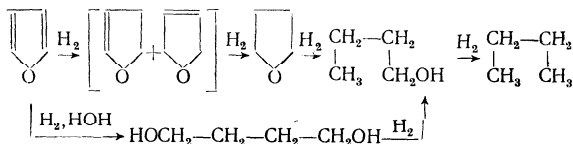
Каталитическое гидрирование принадлежит к числу важнейших и наиболее полно изученных каталитических реакций. Гидрирование широко применяется как в лабораторной практике, так и во многих отраслях промышленности (синтез моторного топлива, отверждение жиров, синтезы на базе окиси углерода и т. д. и т. д.)

Исследование фурфуrolа и его производных в этом направлении началось относительно недавно. Однако к настоящему времени успел накопиться богатый экспериментальный материал по гидрированию как самого фурфуrolа, так и других фурановых веществ, в том числе фурфурилового спирта, фурилалканов, фурилалкенов и некоторых более сложных фурановых систем. Были установлены основные направления превращения фурановых веществ при их гидрировании; полученные при этом результаты свидетельствуют о том, что фурановые соединения следует рассматривать как новый, весьма интересный и многообещающий вид химического сырья.

Выше (см. часть 1) при рассмотрении химических свойств фурановых веществ были отмечены многие специфические особенности.

ловленные особенностями химической структуры фуранового цикла. Своеобразие фурановых систем проявляется и в реакции каталитического гидрирования. Представляя собой циклический эфир диена, фурановый цикл при гидрировании способен не только к насыщению водородом двойных связей, но и к расщеплению по эфирной связи (гидрогенолиз) с образованием линейных производных, в том числе и кислородсодержащих.

Сказанное может быть пояснено схемой, представляющей все стадии гидрирования фурана:



В случае производных фурана, содержащих в боковой цепи кратные связи $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ и т. д., последние обычно подвергаются действию водорода в первую очередь; двойные связи фуранового цикла восстанавливаются труднее. Теплота гидрирования фурана (см. часть I) свидетельствует о термодинамической устойчивости цикла. Вместе с тем оказывается, что для нарушения фуранового цикла требуется меньшая затрата энергии, чем бензольного и, по-видимому, некоторых других гетероциклов. Опыты каталитического гидрирования полициклических соединений, содержащих наряду с фурановым фенильный радикал, обнаруживают это с достаточной убедительностью. Адкинс (13) указывает, что фурановый цикл более реактивен по отношению к водороду, чем пиррольный.

Такое отношение фуранового цикла к присоединению каталитически возбужденного водорода создает благоприятные условия для селективного гидрирования многих ненасыщенных полициклических и полифункциональных соединений этого ряда, позволяя избирательно восстанавливать кратные связи в боковой цепи, затем фурановый цикл и, наконец, в более жестких условиях, ароматические и некоторые другие циклические радикалы. Все это особенно хорошо обнаруживается при гидрировании фурилполиеновых кетонов, о чем более подробно будет сказано ниже.

Изучение богатого опытного материала позволило показать, что по трудности протекания реакции гидрогенизации различных связей над никелем в общем случае можно расположить в определенный ряд: гидрирование этиленовой связи в боковой цепи, гидрирование карбонильной группы в боковой цепи, гидрирование первой двойной связи в цикле, гидрогенолиз эфирной связи в фурановом цикле, гидрогенолиз углерод-кислородной связи, гидрогенолиз углерод-углеродной связи. Эта закономерность легко поддается объяснению с помощью мультиплетной теории катализа (14). Над другими катализаторами (платиновый, палладиевый, медный) последовательность гидрогенизации различного типа связей может несколько меняться. Например, известен ряд случаев, когда с помощью платинового катализатора удавалось превращать фурановые кетоны в тетрагидрофурановые, т. е. гидрирование кратных связей цикла предшествовало гидрогенизации карбонильной группы (15, 16, 17).

Большая часть известных в литературе случаев каталитического гидрирования простейших фурановых веществ (фурана, его гомологов, фурилалкенов) связана с использованием парофазного метода (см. например, 18, 19, 20); этим путем осуществлены также многие опыты гидрирования фурфуrolа и фурфурилового спирта.

Значение этих исследований заключается прежде всего в том, что они вскрыли многообразные возможности превращения фурановых со-

фатического рядов. Гидрирование фурфурола (см. сх. 1) дает обо всем этом достаточное представление.

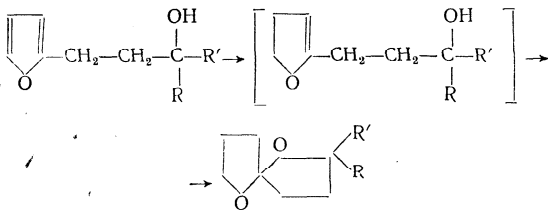
Таким образом, гидрирование в паровой фазе по проточному методу оказалось практически ценным при работе с низкомолекулярными производными фурана.

В случае более высокомолекулярных, а следовательно, и более высококипящих фурановых веществ, парофазное гидрирование оказывается непригодным; для таких соединений с успехом применяется гидрирование в жидкой фазе как при обычных температуре и давлении, так и при повышенных. Это относится и к непредельным фурановым альдегидам и кетонам. Как уже указывалось ранее, последние принадлежат к числу наиболее доступных фурановых веществ и представляют вместе с тем весьма интересный материал для каталитического гидрирования. При этом образуется целая серия фурановых, тетрагидрофурановых и алифатических соединений.

Современная аппаратура для каталитического гидрирования под давлением, а также наличие ряда избирательно действующих катализаторов позволяют осуществить гидрирование сложных фурановых систем в довольно разнообразных направлениях.

Это можно пояснить на примере каталитического гидрирования β -(α -фурил)акролеина, являющегося простейшим представителем фурановых соединений, содержащих в боковой цепи двойную углерод-углеродную связь и карбонильную группу (см. сх. 2).

Этот пример интересен еще и тем, что позволяет показать еще одно из возможных при гидрогенизации α - β -непредельных фурановых альдегидов и кетонов, а также γ -фурилалканолов, направлений реакции—циклизацию, с образованием 1,6-диоксаспиро (4,4) нонана и его гомологов. На основании ряда исследований (21, 22) можно полагать, что возникновение спироциклических систем в этих случаях есть результат циклизации промежуточно образующихся γ -дигидрофурановых спиртов:



R, R'—H или углеводородные радикалы

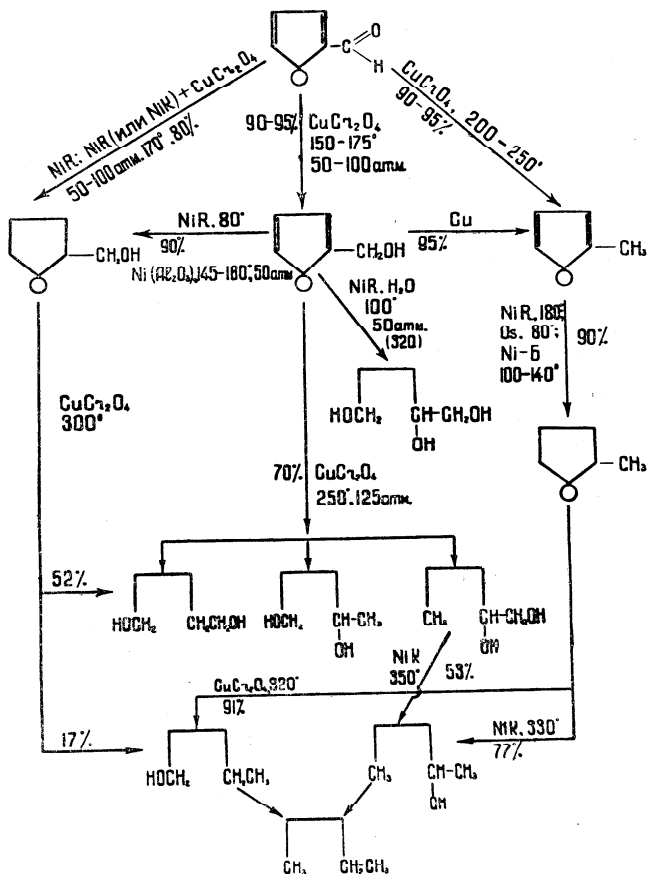
Образование подобных спиратов наблюдается не только в случае гидрирования фурилакroleина, фурфурилиденкетонowi вторичных γ -фурилалканолов (21, 22, 23, 24). С еще большей легкостью они получаютcя при гидрировании разнообразных третичных фурановых спиртов, содержащих гидроксил при третьем от цикла атоме углерода (25, 60).

Аналогично фурилакroleину происходит гидрирование более сложных непредельных соединений, например 1-(α -фурил) гексадиен -1, 3-она-5 (17). (См схему 3).

Примерно такую же картину дает гидрирование системы с двумя фурановыми циклами, например, дифурфурилиденацетона или фурфурилиденацетофурана (26).

В общем все практически достижимые в одну операцию ступени восстановления непредельных фурановых соединений и циклов с фураном

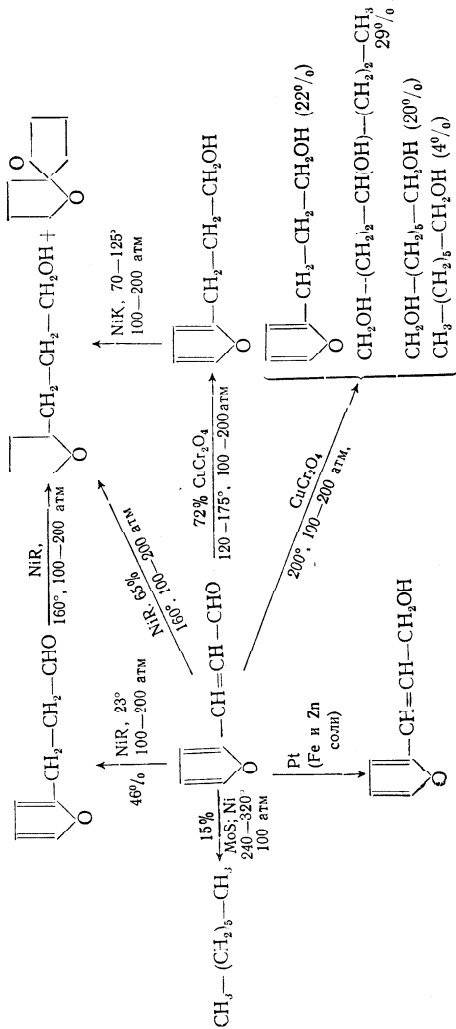
ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА.

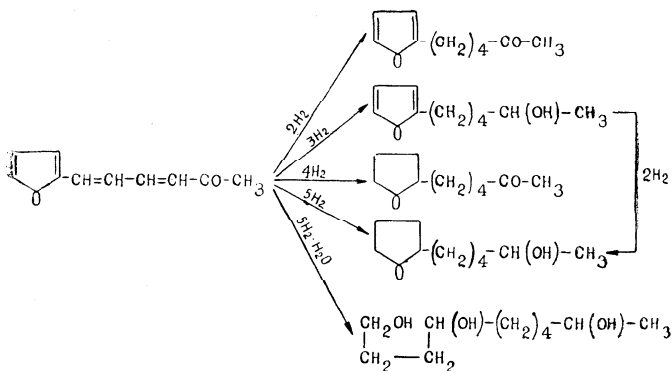


CuCr₂O₄ - меднохромовый катализатор
 NiR - никель Ренея
 NiK - никель на кизельгуре.

O₂ - осмий на асбесте
 Ni-Б - никель Батя
 Ni(Al₂O₃) - никель на Al₂O₃.

Гидрирование β -(α -формул) акролеина.





вании различных катализаторов в различных условиях) сводятся к следующему:

1. Гидрирование только этиленовых связей в боковой цепи (синтез предельных фурановых альдегидов и кетонов).
2. Гидрирование только карбонильной группы в боковой цепи (синтез непредельных фурановых спиртов).
3. Одновременное гидрирование этиленовых связей и карбонильной группы в боковой цепи (синтез предельных фурановых спиртов).
4. Гидрирование этиленовых связей в боковой цепи и двойных связей фуранового цикла (синтез тетрагидрофурановых кетонов).
5. Гидрирование этиленовых связей, карбонила и двойных связей фуранового цикла (синтез тетрагидрофурановых спиртов).
6. Деструктивное гидрирование с расщеплением связей C—O и C—C (гидрогенолиз).

Осуществление той или иной из указанных выше реакций достигается подбором соответствующих условий (катализатор, температура, давление).

Одним из наиболее важных факторов при этом является природа и тип катализатора, то есть его селективность по отношению к различного рода связям в молекуле органического соединения. Обнаружение ряда селективно действующих катализаторов принадлежит к числу крупных успехов, достигнутых в области органического катализа за последние годы. В настоящее время наряду с катализаторами группы благородных металлов (Pt, Pd и др.), восстановленными никелем и медью широко применяется ряд элементарных и смешанных катализаторов, обладающих достаточной активностью и избирательностью. В отличие от катализаторов платиновой группы, они дешевле и могут использоваться промышленностью. К их числу принадлежат скелетные катализаторы (13, 27, 28), прежде всего никель Ренея, никель Бага, скелетная медь (29) и др., катализаторы на носителях (никель на кизельгуре, на Al_2O_3 и др.), а также окисные катализаторы, например, медно-хромовый и т. д. Кроме того, различные добавки к катализаторам (промоторы и ингибиторы) позволяют повышать их избирательность и использовать с успехом для специальных целей в тонком синтезе. Так например, прибавление ничтожных количеств Zn и Fe солей к платиновым катализаторам (PtO_2 , Pt — чернь) даёт возможность осуществлять такие реакции, которые не были достижимы с чистыми катализаторами этого типа, в частности, избирательно гидриро-

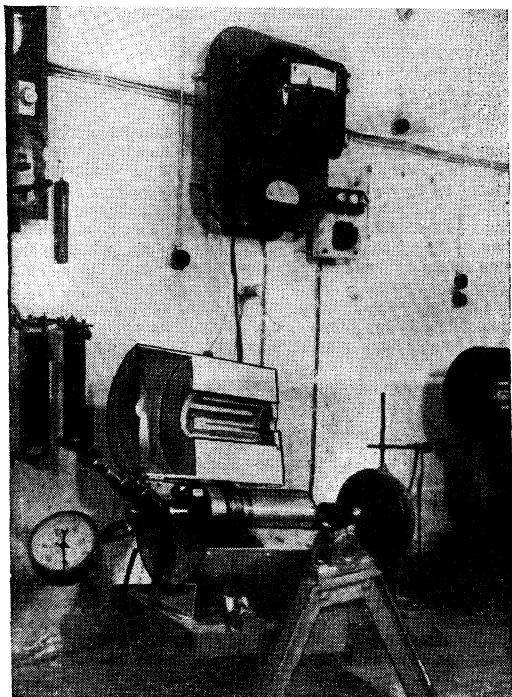


Рис. 1.

вать карбонильную группу в спиртовую, не затрагивая сопряженную с ней углерод-углеродную двойную связь. (30,31)

Таким образом, в распоряжении химика в настоящее время имеются разнообразные катализаторы и их комбинации, позволяющие осуществлять гидрирование органических веществ в избранном направлении. Следует при этом отметить, что направление процесса гидрирования в присутствии одного и того же катализатора часто зависит и от других условий. К их числу относятся температура реакции, давление водорода, наличие или отсутствие растворителя и его химическая природа.

Так например, никель Ренея при комнатной температуре и атмосферном или повышенном давлении может быть использован для восстановления только этиленовой двойной связи $C=C$ в фурфурилиденальдегидах и кетонах (32); при повышенной температуре ($120-160^\circ$) под давлением в его присутствии происходит гидрирование не только этиленовых связей и карбонила, но и фуранового цикла. Медно-хромовый катализатор при температурах ниже 160° почти не оказывает влияния на гидрирование фуранового цикла; при 175° и выше наблюдается расщепление последнего и т. д.

Количество вводимого в реакцию водорода также имеет в ряде случаев существенное значение. В частности, при гидрировании фурановых веществ с платиновыми, палладиевыми и никелевыми катализаторами процесс, таким образом, может быть остановлен на стадии восстановления этиленовых связей в боковой цепи или продолжен до насыщения двойных связей цикла.

Наконец, следует отметить, что избирательность действия катализатора, в известной мере, зависит и от строения гидрируемого вещества. Имеется много примеров подобного рода. Можно указать, в частности, на гидрирование фурфуральацетофенона и его гомологов в присутствии никеля Ренея, которое протекает с преимущественным образованием тетрагидрофурилфенилпропана или его гомологов, т. е. с элиминированием карбонильного кислорода (23,33). В случае фурановых кетонов иного типа главными продуктами реакции в аналогичных условиях являются тетрагидрофурановые спирты.

Достаточно подробный обзор литературы о каталитическом гидрировании разнообразных фурановых соединений и его значении в органическом синтезе содержится в ряде монографий и обзорных статей (13, 34, 35, 36), к которым мы и отсылаем читателя.

Интересные новые данные опубликованы также в некоторых появившихся позднее статьях (25, 37, 38).

Как уже указывалось выше, гидрирование фурановых веществ можно осуществить с помощью различных методов. К их числу относятся:

1. Гидрирование при атмосферном давлении в жидкой фазе. Осуществляется обычно в специальных сосудах (грушах или утках), присоединенных к источнику водорода и приводимых в колебательное движение. Этот метод используется для гидрирования малых загрузок вещества, преимущественно с катализаторами платиновой группы.

2. Гидрирование в жидкой фазе под давлением. Проводится в автоклавах различных систем и ёмкости (см. ниже) или в установках проточного типа. Используются преимущественно различные никелевые и окисные катализаторы.

3. Гидрирование в паровой фазе при атмосферном давлении. Применение этого метода ограничено кругом относительно низко кипящих простейших фурановых веществ. Могут использоваться самые разнообразные катализаторы (скелетные, на носителях и пр.).

Таким образом, для препаративных целей наибольшее значение имеет каталитическое гидрирование под давлением, осуществляемое в автоклавах. Установка проточного типа для каталитического гидрирования под давлением в лабораториях менее доступна.

В настоящее время имеется значительное количество различного типа автоклавов лабораторного назначения, пригодных для осуществления процессов под давлением до 200—300 атм и при температурах до 200—300°, что вполне достаточно для подавляющего большинства случаев.

Из приборов отечественного производства могут быть отмечены, прежде всего, так называемые вращающиеся автоклавы (АВ) ёмкостью от 150 мл до 2—3 литров (см. рис. 1). Их особенностью является то, что тело автоклава с помощью электромотора приводится во вращение по горизонтальной оси внутри трубчатой разъемной печи специальной конструкции. Внутри автоклава проходит карман для термомпары, которая вводится в последний и при вращении автоклава остается неподвижной. Укрепленный на автоклаве манометр позволяет следить за изменением давления. Специальный вентиль служит для наполнения автоклава сжатым водородом и спуска остаточного давления. Для загрузки и выгрузки автоклав помещается в специальную конструкцию станок-тиски. Эти автоклавы исключительно просты и удобны в эксплуатации. Их главным недостатком является пожалуй только то, что особо энергичное перемешивание содержимого в них не достигается. Однако для большинства целей это не столь

существенно. Такого же типа приборы выпускаются в Чехословакии, Венгрии, ГДР (см. рис. 2)

Ко второму роду относятся качающиеся автоклавы, в которых перемешивание содержимого достигается колебательными движениями тела автоклава вместе с обогревающей печью, совершающимися относительно поперечной оси автоклава. Примером является венгерский автоклав этой конструкции завода «Лампарт». (см. рис. 3). Перемешивание осущест-

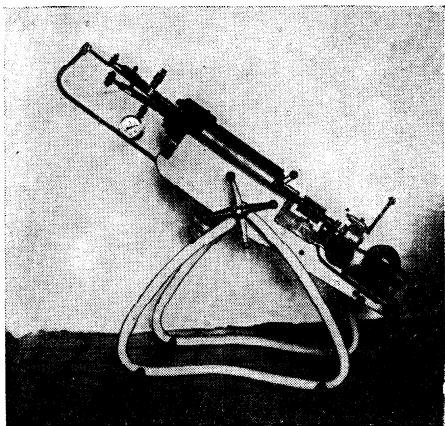


Рис.2

вляется здесь относительно слабее и в случае использования тяжелого металлического катализатора (например никеля Ренея) последний оседает на дно автоклава, что неблагоприятно сказывается на гидрировании.

Существуют различные автоклавы с мешалками, один из которых—одполитровый автоклав венгерского завода «Лампарт» показан на рис. 4. В Советском Союзе разработан весьма эффективный тип подобного автоклава с диффузорной мешалкой конструкции Вишневого (ЛенНИИ), выпуск которого промышленностью пока еще не освоен. В подобных автоклавах достигается весьма энергичное размешивание реакционной смеси. Слабым местом всех таких приборов является необходимость особого уплотнения оси мешалки, что усложняет конструкцию автоклава; снашивание уплотнения может привести к потере герметичности.

Прибор для каталитического гидрирования в паровой фазе может быть собран без труда в любой лаборатории. В качестве реактора может служить стеклянная (пирекс), кварцевая или стальная трубка подходящего диаметра. Общая схема установки проточного типа приведена на рис. 5. На рис. 7 дается общий вид подобной установки. Объемная скорость водорода может быть замерена с помощью реометров различного типа (особенно удобен реометр Вобзера—ГДР, см. рис. 6), а также газовых счетчиков типа ГСБ, выпускаемых нашей промышленностью.

Для поддержания температуры в автоклаве или реакторе в заданных пределах используются различные терморегулирующие установки. Наи-

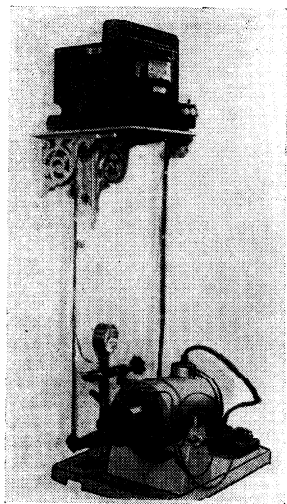


Рис. 3.

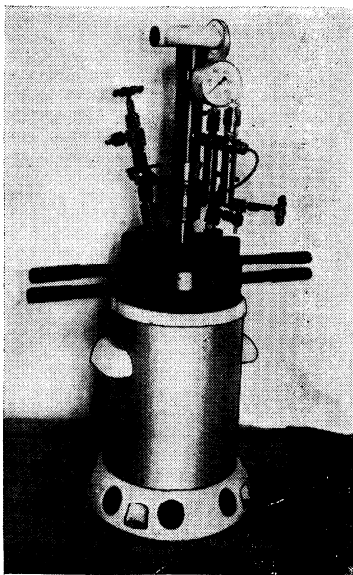


Рис. 4.

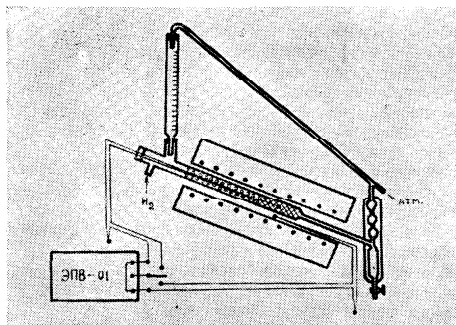


Рис. 5.

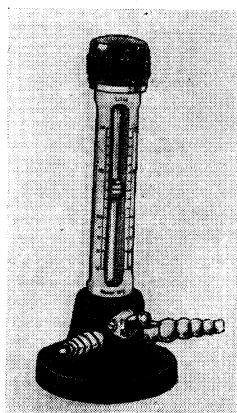


Рис. 6.

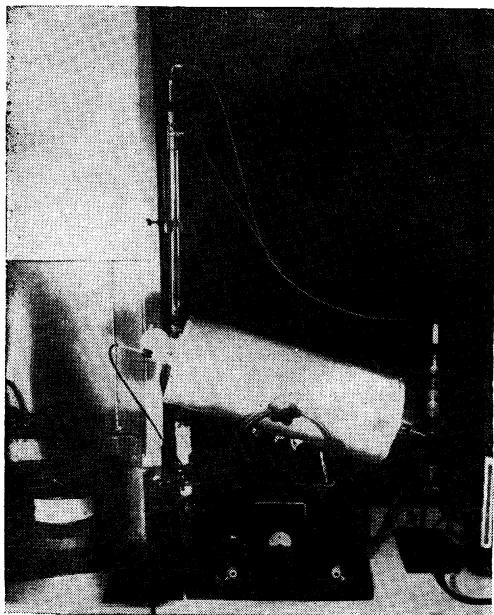


Рис. 7.

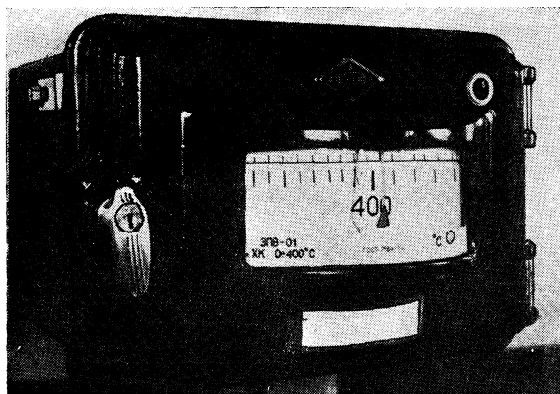


Рис. 8.

более удобен выпускаемый отечественной промышленностью потенциометр ЭПВ-01 с трехпозиционным регулятором (рис. 8). Прибор подключается к термопаре и способен поддерживать заданную температуру в пределах $\pm 1-2^\circ$ путем периодического включения и отключения обогрева (электр. печи). В этих же целях могут быть использованы и потенциометры типа ЭПП—09 с регулирующим устройством, выпускаемые в Советском Союзе и ГДР. Отечественного производства потенциометр ПСР—1 позволяет вести автоматическую запись температурного режима в процессе опыта и осуществлять регулирование нагрева.

Для обычных целей пригоден сжатый водород в баллонах. Баллоны для компримированного водорода имеют емкость 40 л, они окрашены в темно-зеленый цвет. Надо иметь в виду, что резьба на головке баллона левая; обычно водород в этих баллонах отпускается под давлением 150—160 атм. Устройство баллонов и правила пользования описаны в руководстве Ю. К. Юрьева (39).

При работе с автоклавами необходимо соблюдать следующие основные правила безопасности:

1) Для установки автоклавов необходимо особое изолированное помещение, в котором не должно производиться никаких других работ. В автоклавной недопустимы работы с кислородом, зажигание горелок, курение и т. п. Посторонние лица в автоклавную не допускаются.

2) Давление в автоклаве не должно превышать предельное рабочее, на которое (по паспорту) рассчитан прибор. Поэтому перед опытом следует рассчитать максимальное давление, которое может развиваться в автоклаве при заданной температуре (с учетом начального давления водорода).

3) Нельзя употреблять слишком большие загрузки никеля Ренея. Обычно его количество не должно превышать 5—10% к весу вещества. Нельзя пользоваться диоксидом при работе с никелем Ренея при температуре свыше 200° .

4) Не рекомендуется подкачивать водород в нагретый автоклав.

5) Во время опыта необходимо периодически следить за исправной работой терморегулирующих устройств. Нарушение их работы может привести к перегреву автоклава.

6) Автоклавы не должны наполняться более чем на $2/3$ объема.

Нарушение всех этих правил может привести к авариям и взрыву.

Ниже приводится ряд примеров каталитического гидрирования различных фурановых веществ; гидрирование азотсодержащих фурановых соединений будет рассмотрено в главе, посвященной синтезу фурановых аминов.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Палладий на угле. (40). Ниже излагается типичная методика: 0,2 г PdCl_2 растворяют в 20 мл 0,1 N соляной кислоты, и полученный раствор прибавляют по каплям к взбалтываемому в груше для гидрирования в атмосфере водорода свежепрокаленному животному углю (4 г угля в 200 мл воды). После прибавления раствора PdCl_2 взбалтывание продолжают до прекращения поглощения водорода, на что требуется полчаса—час. Катализатор отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, затем спиртом и абсолютным эфиром и оставляют на сутки в вакуум-эксикаторе. Затем впускают в вакуум-эксикатор CO_2 (промытый последовательно содой и серной кислотой). Приготовленный указанным путем катализатор хранится в хорошо закупоренной склянке или бюксе. По расчету такой катализатор содержит 0,03 г металлического Pd в 1 г.

2. Платиновый катализатор. Приготавливается из платинохлористоводородной кислоты при сплавлении последней с азотнокислым натрием (41).

3. Никель Ренея (NiR). Приготавливают посредством выщелачивания сплава никеля и алюминия (42). Пирофорный порошок черного цвета;

хранится под спиртом. Методы получения различных марок скелетных никелевых катализаторов см. (28).

4. Никель на кизельгуре (NiK) — промышленный таблетированный катализатор отечественного производства. Для использования в автоклавах перед употреблением катализатор растирают в ступке в тонкий порошок и восстанавливают в токе водорода при 200—220° до прекращения выделения воды.

5. Меднохромовый катализатор по Адкинсу (27).

К 900 мл раствора, содержащего 31 г нитрата бария, при температуре 80° добавляют 260 г нитрата меди. Смесь перемешивают до тех пор, пока раствор не станет прозрачным.

Далее приготовленный таким образом раствор нагревают до 80° и выливают в 900 мл раствора (при 25°), содержащего 151 г бихромата аммония и 252 мл 25-проц. раствора аммиака. После нескольких минут перемешивания образующийся осадок отфильтровывают и отжимают на воронке Бюхнера. Затем осадок снимают с фильтра, сушат в сушильном шкафу в течение 12 часов при температуре 75—80° и разлагают.

Для термического разложения продукт делится на три порции и каждая нагревается на открытом пламени горелки в большой фарфоровой чашке (диаметром 15 см). При этом порошок непрерывно перемешивают шпателем, а нагревание регулируют так, чтобы выделение газа не было слишком бурным. Цвет порошка постепенно изменяется от оранжевого к коричневому и, наконец, становится черным. Когда вся масса станет черной и выделение газа закончится, нагревание прекращают.

Порции порошка соединяют и перемешивают в течение 30 минут с 600 мл 15-проц. уксусной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают 6 порциями воды по 100 мл каждая, сушат в течение 12 часов при 125° и размельчают в порошок.

Выход катализатора 160—170 граммов.

6. Скелетный никель Бага (43, 44).

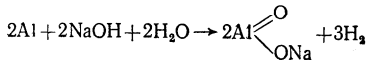
В качестве катализатора применяется сплав никеля (27%) с алюминием (73%), раздробленный на кусочки величиной с небольшую горошину. Перед употреблением 100 г такого катализатора помещают в фарфоровую чашку, охлаждаемую льдом или снегом, и обрабатывают при помешивании стеклянной палочкой последовательно в три приема 10-проц. раствором едкого натра, взятого по расчету для удаления 10 г алюминия (примечание 1). Для этого достаточно взять 16,3 г чистого едкого натра и растворить его в 146,7 мл дистиллированной воды (примечание 2).

Каждую операцию обработки катализатора заканчивают при нагревании на водяной бане. После этого (каждый раз) для удаления образовавшегося алюмината катализатор дважды промывают теплой дистиллированной водой. После третьей обработки промывку такой же водой заканчивают, убедившись в отсутствии щелочной реакции промывных вод по фенолфталеину.

Приготовленный таким образом никель-алюминиевый катализатор можно хранить длительное время под слоем воды или спирта. Объем его составляет 50 мл (в зависимости от степени раздробления). Перед гидрированием, по удалении воды, влажный катализатор вносится в каталитическую трубку.

Примечания: 1. После удаления 10 г алюминия из 100 г катализатора соотношение компонентов в последнем изменится следующим образом: на 70% алюминия будет приходится 30% никеля, часть которого в виде мелкодисперсной черни будет распределена в порах сплава никеля с алюминием.

2. Количество необходимого едкого натра рассчитывается по следующему уравнению образования алюмината:



При этом, учитывая наличие влаги в едком натре, берется 10-процентный избыток последнего.

7. Сплавной медно-алюминиевый катализатор (29)

Исходным веществом для приготовления катализатора служит сплав, содержащий 45% меди и 55% алюминия. Согласно диаграмме состояния системы медь + алюминий, этот сплав представляет собой кристаллы CuAl_2 , спеченные в эвтектике, и содержит 87,5% CuAl_2 и 13,5% Al .

Описанный выше сплав измельчают в металлической ступке и просеивают через сито 0,25. 50 г измельченного сплава и 500 мл 30-проц. раствора NaOH помещают в стеклянный стакан емкостью в 1 л, погруженный в баню с ледяной водой, и интенсивно перемешивают содержимое стакана до прекращения бурного газовыделения. (Температура при выщелачивании не должна превышать 15°). Затем щелочь декантируют, а сплав вновь обрабатывают 500 мл 3-проц. раствора NaOH . Эту операцию повторяют, пока не израсходуют 2 литра 3-проц. раствора NaOH , т. е. еще два раза.

Выщелоченный таким способом сплав отделяют (примечание) и промывают дистиллированной водой сначала декантацией, а затем на бюchnerовской воронке до нейтральной реакции на лакмус. При промывании следят, чтобы катализатор все время был покрыт слоем воды.

После промывания водой катализатор промывают этиловым спиртом. Хранят катализатор под спиртом.

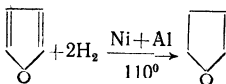
Полученный таким способом катализатор содержит 58—60% меди и 42—40% алюминия и может применяться для каталитического гидрирования. Срок хранения готового катализатора без заметной потери активности 1—2 месяца.

Примечание. Той части сплава, которая была при декантации захвачена первыми тремя порциями щелочи, дают отстояться, отделяют и также присоединяют к основной массе катализатора.

ТЕТРАГИДРОФУРАН

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

М. в. 72,1



Получение (44)

Гидрирование фурана и его гомологов производится проведением паров его через каталитическую трубку внутренним диаметром 16 мм, помещенную в электропечь и снабженную градуированной капельной воронкой (или автоматической бюреткой) и хорошо охлаждаемым приемником с краном.

Свежеприготовленный катализатор Бага (около 50 мл) вносят в каталитическую трубку и предварительно восстанавливают электролитическим водородом при 350° в течение 2 часов, после чего снижают температуру катализатора до 109° и приступают к гидрированию (примечание 2).

Чистый, свежеперегнанный над натрием фуран (температура кип. 31,2—31,8°, n_D^{20} 1,4245, d_4^{20} 0,9382) вводят в каталитическую трубку из капельной воронки со скоростью 3—4 капли в минуту, что приблизительно соответствует объемной скорости 0,1. При этом в течение всей операции пропускают из электролизера сильный ток водорода, регулируя его таким образом, чтобы некоторый избыток его непрерывно выходил в атмосферу через контрольную склянку Тищенко, соединенную каучуковой трубкой с боковым тубусом приемника (примечание 3).

После первого проведения фурана над катализатором в приемнике собирается катализат, показатель преломления которого близок к n_D^{20} 1,4115, что соответствует содержанию 85% тетрагидрофурана.

Для завершения реакции полученный катализат пропускают над катализатором повторно при той же температуре, но с удвоенной скоростью. Операция гидрирования заканчивается вытеснением продукта реакции из трубки и с поверхности катализатора в течение 30—40 минут (примечание 4).

При охлаждении приемника льдом с солью из 100 г фурана получается не менее 95,3 г сырого тетрагидрофурана, что соответствует выходу 90% от теоретического (примечание 5).

Для удаления из сырого тетрагидрофурана незначительного количества фурана смесь обрабатывают встряхиванием в делительной воронке с небольшим количеством (5% от объема) концентрированной серной кислоты. При этом удаляется также основная масса нормального бутилового спирта, который всегда образуется в небольшом количестве при гидрировании фурана в контакте с никелевым катализатором.

По удалении от сернокислого слоя тетрагидрофуран осторожно промывают небольшим количеством 10-проц. раствора соды, после чего сушат окисью бария или хлористым кальцием. При перегонке над натрием тетрагидрофуран переходит нацело в интервале 64,5—65,5 (742 мм) и имеет n_D^{20} 1,4039 и d_4^{20} 0,8893.

Выход чистого тетрагидрофурана, в зависимости от четкости выполнения описанных операций, колеблется в пределах 80—85% от теоретического.

Свойства

Бесцветная, подвижная жидкость с резким запахом свежей зелени. Отличается сильной летучестью. При осторожном вдыхании паров оставляет неприятное ощущение горького вкуса. Раздражает слизистые оболочки дыхательных путей. Т. кип. 65—67°. смешивается с большинством органических растворителей и водой во всех пропорциях.

Примечания: 1. В совершенно аналогичных условиях проводится гидрирование силвана (45, 18), α, α' -диметилфурана (47) и α -н-пропилфурана (47).

2. Перед началом гидрирования следует удалить из приемника воду через кран, не прерывая тока водорода и следя за тем, чтобы в приемник и каталитическую трубку не попал воздух.

3. Слянку Тищенко заполняют на 1/4 объема бутиловым или амилловым спиртом. В случае применения серной кислоты последняя быстро чернеет и загустевает вследствие разложения непрореагировавшего фурана, пары которого вместе с небольшим количеством тетрагидрофурана выносятся струей водорода (в особенности при недостаточном охлаждении приемника).

4. Для более полного вытеснения тетрагидрофурана из каталитической трубки рекомендуется повысить температуру до 115—120°. При этом, во избежание излишних потерь вещества, следует уменьшить ток водорода в 2—3 раза.

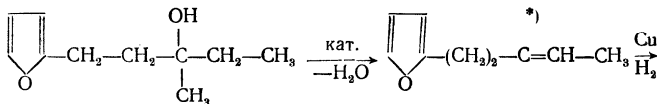
5. В случае охлаждения приемника твердой углекислотой и установки также хорошо охлаждаемого второго приемника со спиралью, выход сырого тетрагидрофурана можно повысить до 97% от теоретического.

6. Получение тетрагидрофурана посредством гидрирования фурана под давлением в присутствии окиси Pd см. (48).

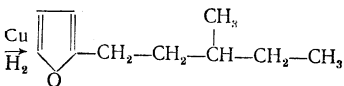
1(-а ФУРИЛ)-3-МЕТИЛПЕНТАН

$C_{10}H_{16}O$

М. в. 152,14



* Положение двойной связи дается условно.



Получение

1. Дегидратация 1-(α -фурил)-3-метилпентанола-3. (49).

Установка, на которой проводится дегидратация 1-(α -фурил)-3-метилпентанола-3, состоит из реактора (трубка из молибденового стекла, пирекса, или кварца, внутренний диаметр 22—28 мм), змеевикового холодильника, приемника, бюретки с краном, манометра, стабилизатора давления (маностата) и вакуумнасоса (см. рис. 1)

Обогрев реактора осуществляется трубчатой печью типа Т—50/600. Регулировка подогрева производится при помощи электронного потенциометра ЭПВ-01 по термопаре, введенной в керамику печи. (Примечание 1). В реактор загружают катализатор Гудри (примечание 2) в количестве 50 мл. Поверх катализатора помещается насадка. В качестве насадки используются стеклянные бусы диаметром 3—4 мм, которые насыпаются слоем до 25—30 см. Катализатор восстанавливают посредством нагревания в токе воздуха до 400° в течение 2—4 часов.

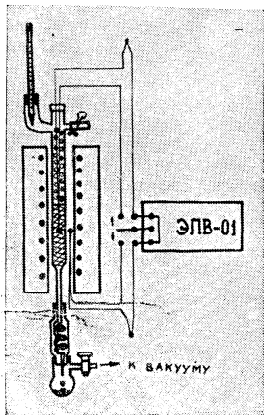


Рис. 1.

Затем в бюретку загружают 80 г свежеперегнанного 1-(α -фурил)-3-метилпентанола-3, включают вакуум-насос, при помощи маностата доводят остаточное давление в системе до 8—10 мм и устанавливают терморегулятор на рабочую температуру 180°. По достижении в зоне реакции этой температуры из бюретки начинают подавать в реактор третичный спирт со скоростью 25 мл в час, на что требуется около 3-х часов.

Полученный таким образом катализат перегоняют в вакууме при 8 мм.

Фракция, отгоняющаяся в пределах 67—68°, (n_D^{20} 1,4736) представляет собой, по-видимому, смесь изомерных фурилалкенов, которая без разделения используется для дальнейшего синтеза.

Выход 55 г (77,5% теоретического).

2. Синтез 1-(α -фурил)-3-метилпентана (29).

55 г смеси фурилалкенов, полученной, как указано выше, 30 мл абсолютного этилового спирта и 5,5 г сплавного медно-алюминиевого катализатора (примечание 3) помещают во вращающийся автоклав емкостью 0,25 л. Автоклав промывают водородом (как уже указывалось выше), а затем вводят в него водород под давлением 80—100 атм. Гидрирование ведут при температуре 80—85° и заканчивают после прекращения поглощения водорода (15—20 часов). По окончании гидрирования катализат отфильтровывают, спирт отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме. Фракция, перегоняющаяся в интервале 64—65° при 10 мм, представляет собой 1-(α -фурил)-3-метилпентан (примечание 4). Выход 42 г (75% теоретического).

Свойства

Бесцветная жидкость, желтеющая на воздухе, с характерным запахом, n_D^{20} 1,4608; d_4^{20} 0,9019, т. кип. 64—65° при 10 мм.

Примечания: 1. Температура в зоне реакции контролируется по термпаре, на которую время от времени переключают потенциометр ЭПВ-01.

2. Используется промышленный алюмосиликатный катализатор, вырабатываемый отечественной промышленностью для каталитического крекинга.

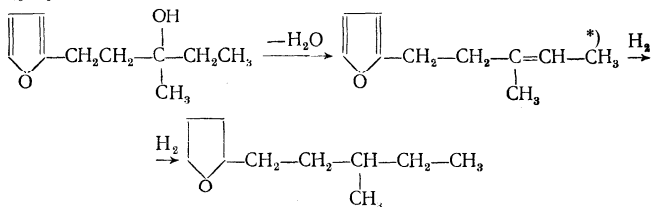
3. При взятии навески катализатора следует учитывать, что каждый грамм влажного контакта содержит около 0,2 г спирта. В методике указана навеска из расчета на сухой катализатор.

4. 1-(α -фурил)-3-метилпентан может быть также получен гидрированием фурилалкена под давлением над Ni Ренея при комнатной температуре или в груше при атмосферном давлении (50).

1-(ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)-3-МЕТИЛПЕНТАН

$C_{10}H_{20}O$

М. в. 156,26



Получение (50)

Во вращающийся автоклав емкостью 0,15 литра помещают 13 г фурилалкена, полученного при дегидратации 1-(α -фурил)-3-метилпентанола-3 (примечание 1 и 2), 1,3 г никеля Ренея и 32 мл абсолютного спирта. Автоклав промывают водородом. Гидрирование проводят при 100—120° и начальном давлении водорода 90—100 атм. По поглощении около 6,5 литров водорода, что соответствует количеству, рассчитанному на восстановление трех связей во взятой навеске фурилалкена, гидрирование заканчивается. Катализатор отфильтровывают, спирт отгоняют на водяной бане при уменьшенном давлении, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,7—8 г (57—60% от теоретического) тетрагидрофурилалкана с темп. кип. 73—75° при 10 мм.

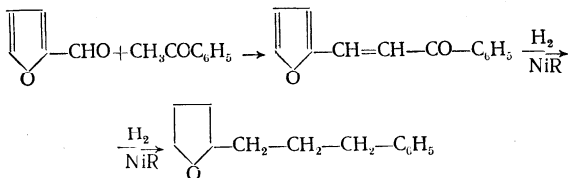
Свойства

Бесцветная подвижная жидкость с интенсивным приятным запахом, устойчивая при хранении. n_D^{20} 1,4385, d_4^{20} 0,8617. Хорошо растворим в большинстве обычных органических растворителей, нерастворим в воде.

Примечания: 1. Дегидратация третичных фурановых и тетрагидрофура, новых спиртов осуществляется над дегидратирующим катализатором в вакууме (49), как описано в предыдущем синтезе (получение 1-(α -фурил)-3-метилпентана).

2. Используется полученный при дегидратации этого третичного спирта фурилалкен (см. предыдущий синтез), представляющий, по-видимому, смесь различных изомеров (по положению двойной связи).

*) Положение двойной связи дается условно.

$C_{15}H_{18}$ 

Получение (23, 33)

25 г фурфурилиденацетофенона, 50 мл диоксана и 2,5 г никеля Ренея загружают в автоклав ёмкостью 150 мл и гидрируют при 140° и начальном давлении водорода 135 атм. Гидрирование заканчивается по поглощении 15,5 литров водорода (около 5 молей на моль вещества). Гидрогенизат освобождают от катализатора и растворителя и перегоняют в вакууме, отбирая первоначально широкую фракцию в пределах $125\text{—}140^\circ$ при 5 мм, которую перегоняют вновь. Получают 17 г (70% теоретического) тетрагидрофурилфенилпропана с т. кип. $124\text{—}126^\circ$ при 3 мм.

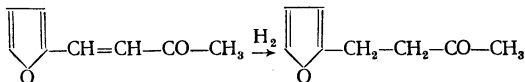
Свойства

1-(α -тетрагидрофурил)-3-фенилпропан — подвижная бесцветная жидкость с приятным запахом, хорошо растворимая в обычных органических растворителях, нерастворимая в воде. Т. кип. $124\text{—}126^\circ$ при 3 мм, d_4^{20} 0,9929, n_D^{20} 1,5140.

Примечание: Описанным методом можно получить также 2-метил-1-(α -тетрагидрофурил)-3-фенилпропан гидрированием в указанных условиях фурфурилиденпропиофенона. 2-Метил-1-(α -тетрагидрофурил)-3-фенилпропан — бесцветная подвижная жидкость, т. кип. $131\text{—}132^\circ$ при 3 мм, d_4^{20} 0,9708, n_D^{20} 1,5050 (23,33).

1-(α -ФУРИЛ)-БУТАНОН-3 $C_8H_{10}O_2$

М. в. 138,16



Получение

Первый способ (32)

136 г (1 моль) свежеперегнанного фурфурилиденацетона, 13,6 г никеля Ренея и 204 мл абсолютного спирта помещают во вращающийся автоклав ёмкостью 590 мл. Автоклав промывают водородом, как указано ранее, а затем вводят в него водород под давлением 100 атмосфер. На гидрирование одной двойной связи во взятой навеске вещества требуется около 25 литров (1 моль) водорода, что и соответствует введенному в автоклав количеству (примечание 1).

Гидрирование проводят при комнатной температуре; оно заканчивается по поглощении всего введенного в автоклав количества водорода.

Гидрогенизат после освобождения от катализатора и отгонки растворителя перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. $94\text{—}96^\circ$ при 15 мм. Выход 110—118 г (80—85% теоретического).

Второй способ (29)

34 г (0,25 моля) фурфурилиденацетона, 30 мл абсолютного этилового спирта и 3,5 г сплавного медно-алюминиевого катализатора загружают в автоклав емкостью 0,15 л. Автоклав промывают 2—3 раза водородом и затем вводят в него водород под давлением 90—100 атм. Гидрирование ведут при 30°—40° (примечание 2) до прекращения поглощения водорода (3—4 часа). Катализатор отфильтровывают, спирт отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме. Фракция, перегоняющаяся при температуре 86—87° при 12 мм, представляет собой 1- (α-фурил) -бутанон -3.

Выход 31 г (90% теоретического).

Свойства

Бесцветная жидкость с цветочным запахом, желтеющая при стоянии на воздухе; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 1,0348; т. кип. 86—87° при 12 мм, вязкость 1,9279 сантипуаза при 20°. Хорошо растворим в спирте, эфире, ацетоне, бензоле. Нерастворим в воде.

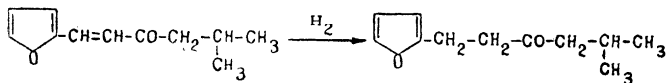
Примечания: 1. Приближенный расчет производится следующим образом. Принимая во внимание общий объем автоклава (590 мл) и объем вещества с растворителем (340 мл), определяют свободное пространство автоклава (250 мл). На гидрирование требуется 25 л водорода, следовательно, последний должен быть введен в автоклав под давлением 100 атм.

2. Во избежание образования фурилбутанола гидрирование не следует проводить при температуре выше 40°.

1-(α-ФУРИЛ)-5-МЕТИЛГЕКСАНОН-3

$C_{11}H_{16}O_2$

М. в. 180,24



Получение (32)

20 г фурфурилиденметилизобутилкетона, растворенного в 75 мл абсолютного спирта, и 2,5 г никеля Ренея помещают во вращающийся автоклав емкостью 0,15 литра, затем в автоклав (после обычной промывки водородом) вводят водород под давлением 60 атм. и ведут гидрирование при комнатной температуре. На гидрирование одной двойной связи во взятой навеске вещества требуется 2800 мл водорода, что и соответствует количеству водорода, введенному в автоклав. Гидрирование заканчивается через один час (спад давления до нуля). Гидрогенизат после освобождения от катализатора и отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают предельный кетон с т. кип. 111—112° при 9 мм, выход 76—85% теоретического.

Свойства

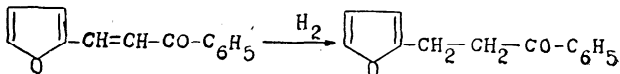
1- (α-фурил) -5- метилгексанон — слегка желтоватая жидкость, приятного запаха, с т. кип. 111—112° при 9 мм; d_4^{20} 0,9706, n_D^{20} 1,4630; растворяется в большинстве органических растворителей. Семикарбазона и оксима кетон не образует. Реагирует с магниорганическими соединениями, образуя третичный спирт (25).

Примечание: Описанным методом получают также и другие предельные фурановые кетоны (32), например 1-(α -фурил)-пентанон-3 из фурфурилиден-метилэтилкетона; выход 72—75%; т. кип. 88—89° при 10 мм, d_4^{20} 1,0105, n_D^{20} 1,4698.

1-(α -ФУРИЛ)-3-ФЕНИЛПРОПАНОН-3 (1)

$C_{13}H_{14}O_2$

М. в. 200,2



Получение

Первый способ (32)

18 г фурфурилиденацетофенона, 30 мл безводного спирта и 2 г никеля Ренея загружают в автоклав емкостью 0,15 л, в который затем вводят сжатый водород (24 атм.).

Гидрирование заканчивается через 2 часа по поглощении всего введенного в автоклав водорода (около 2400 мл), что соответствует количеству, рассчитанному на восстановление одной двойной связи. Катализатор отфильтровывают (примечание 1), отгоняют на водяной бане спирт, а остаток перегоняют в вакууме. Во избежание кристаллизации вещества в холодильнике, последний наполняют горячей водой. Отбирают фракцию с т. кип. 161—163° при 8,5 мм.

Выход 14,8 г (81,4% теоретического).

Второй способ (29)

30 г фурфурилиденацетофенона, 45 мл абсолютного этилового спирта и 3 г (в расчете на сухой катализатор) сплавного медно-алюминиевого катализатора загружают в автоклав емкостью 0,15 л. Автоклав промывают водородом 2—3 раза, после чего вводят в него водород под давлением 70 атм. Гидрирование ведут при 30—40° (примечание 2) до прекращения поглощения водорода, на что требуется 6—8 часов (примечание 3).

По окончании гидрирования гидрогенизат нагревают до 50—60° и освобождают от катализатора горячей фильтрацией. Из фильтра кетон может быть выделен кристаллизацией; т. пл. 38°.

Отделенный от контакта катализат может быть обработан также следующим образом: спирт отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме. Фракция, перегоняющаяся в интервале 158—159° при 8 мм, представляет собой 1-(α -фурил)-3-фенилпропанон-3. Выход 25 г (83% теоретического).

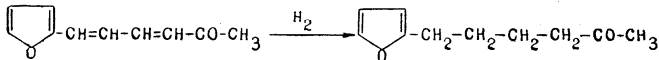
Свойства

Бесцветные кристаллы в виде игл со слабым приятным запахом. Т. пл. 40°. Растворим в эфире, бензоле, спирте, нерастворим в воде.

Примечания: 1. Т. к. продукт реакции частично выпадает в виде кристаллов, следует нагреть гидрогенизат до их полного растворения и горячим фильтрованием отделить катализатор.

2. Во избежание образования спирта гидрирование не следует проводить при температуре выше 40°.

3. При этом поглощается водород в количестве, необходимом только для насыщения этиленовой двойной связи во взятой навеске вещества.

**Получение****Первый способ (29)**

21 г фурилгексадиенона, 30 мл абсолютного этилового спирта и 3 г сплавного медно-алюминиевого катализатора (из расчета на сухой катализатор) загружают в автоклав емкостью 0,25 л. Промывают автоклав водородом и вводят в него водород под давлением 50—60 атм. Гидрирование ведут при температуре 40° до прекращения поглощения водорода (1,5—3 часа).

Гидрогенизат отфильтровывают от катализатора и, отогнав спирт, перегоняют в вакууме. Фракция, отгоняющаяся в интервале 106—107° при 6 мм, — 1-(α -фурил)-гексанон-5.

Выход 14,3 г (67,3% теоретического).

Второй способ (17)

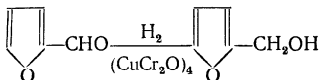
10 г фурилгексадиенона растворяют в 60 мл спирта и помещают в грушу для гидрирования вместе с 1 г палладиевого катализатора на угле. Воздух из груши вытесняют водородом и проводят гидрирование при непрерывном взбалтывании до поглощения рассчитанного количества водорода (около 3,1 литра).

Продукт гидрирования отфильтровывают от катализатора, отгоняют спирт на водяной бане и остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 149—151° при 23 мм. Выход 50—60% теоретического.

Свойства

Бесцветная, желтеющая при стоянии на воздухе жидкость с приятным, довольно сильным цитрусовым запахом. Растворим в спирте, эфире, бензоле, и хлороформе, нерастворим в воде: n_D^{20} 1,4700, d_4^{20} 0,998; Т. кип. 94—96° при 2 мм. Семикарбазон: т. пл. 121—122°.

Примечание: 1-(α -фурил)-гексанон-5 может быть получен с выходом 70—72% теоретического гидрированием 1-(α -фурил)-гексадиенона под давлением при комнатной температуре в присутствии никеля Ренея с рассчитанным количеством водорода (32), т. е. в условиях, описанных ранее для получения фурилтанона (первый способ).

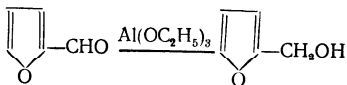
ФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ**Получение****Первый способ (51)**

В автоклав емкостью 150 мл загружают 75 мл свежеперегнанного фурфурола и 0,5—1 г меднохромового катализатора и гидрируют при 170° и давлении 90—100 атм. Гидрирование заканчивается за 1,5—2 часа. Гидрогенизат извлекают из автоклава, отфильтровывают от катали-

затора и очищают перегонкой в вакууме. Собирают фракцию, кипящую при 58—60° при 6 мм. Выход 80—85% от теоретического.

Фурфуриловый спирт — бесцветная жидкость, с т. кип. 171—172°.

Второй способ (55)



К раствору 150 г свежеперегнанного фурфурола в 350 см³ спирта прибавляют 45 г сплавленного этилата алюминия (примечание). Смесь мутнеет, а затем выделяется незначительный осадок, количество которого увеличивается при стоянии. Смесь оставляют стоять при 25°, пока весь фурфурол не прореагирует (проба с уксуснокислым анилином), на что требуется около 5 дней. После этого отгоняют растворитель, причем последние следы его удаляют при 120° нагреванием на масляной бане. Остаток подвергают перегонке с водяным паром, дистиллат насыщают поташом и экстрагируют эфиром. После осушки эфир удаляют отгонкой, а фурфуриловый спирт перегоняют. Выход 138 г, темп. кип. 172—173°.

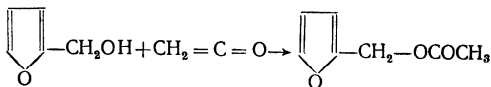
Примечание: Получение этилата алюминия. В колбу, соединенную с обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 100 г грубо измельченного алюминия и 650 см³ сухого ксилола. Ксилол нагревают до кипения, после чего в кипящую жидкость прибавляют по каплям 440 см³ абсолютного спирта, к которому предварительно было добавлено 0,5 г хлорной ртути и 0,5 г иода. Реакция протекает бурно и горелку можно удалить. Прибавление спирта регулируют в зависимости от хода реакции. После того, как прибавлено около 330 см³ спирта, колбу снова нагревают и медленно прибавляют весь остальной спирт. Операция продолжается 1,5 — 1,75 часа и считается законченной, когда при дальнейшем нагревании в течение 15 минут больше не наблюдается выделения водорода. Избыток алюминия отфильтровывают через горячую ребристую воронку и растворитель отгоняют в вакууме, причем остается бесцветная сплавленная масса этилата алюминия, выход 400 г.

ФУРФУРИЛАЦЕТАТ

(Фурфуриловый эфир уксусной кислоты)



М. в. 140,13



Получение (52)

15 г свежеперегнанного фурфурилового спирта помещают в реактор, снабженный барботёром (примечание 1) и добавляют мочевины (примечание 2) в количестве около 0,075 г. Затем через спирт барботируют кетен (примечание 3). Реакцию прекращают по достижении привеса около 10 г, на что требуется около 2—2,5 часов. При обычном давлении отгоняют ацетон, после чего остаток перегоняют при уменьшенном давлении (15 мм), отбирая фракцию, кипящую при 76—80°. Продукт содержит около 97% фурфурилацетата и может быть дополнительно очищен повторной перегонкой в вакууме. Выход 75—77% теоретического.

Свойства

Фурфуролацетат — бесцветная жидкость со слабым запахом. с. т. кип. 179° при 764 мм, n_D^{20} 1.462. d_4^{20} 1.117.

Примечания: 1. В лабораторных условиях в качестве реактора удобно употреблять небольшую вюршевскую колбочку, в горло которой через пробку вставлена стеклянная трубка (служащая барботером), погруженная почти до дна колбы и наполненная приблизительно на 2 см длины стеклянными бусами или обрезками стеклянной трубки. Непрореагировавший кетен и сопутствующие газы отводятся через резиновый шланг, надетый на отводную трубку колбы, под тягу, где сжигаются.

2. Мочевина является стабилизирующим средством для фурфурилового спирта и катализатором реакции.

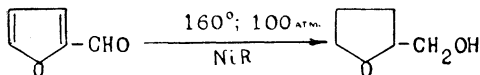
3. Простой по конструкции аппарат для получения кетена пиролизом ацетона может быть собран в любой лаборатории. Описание — см. литературу (53).

4. Фурфуролацетат может быть получен также ацетилированием фурфурилового спирта уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия (54).

ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ

$C_5H_{10}O_2$

М. в. 102,15



Получение

В автоклав ёмкостью 150 мл загружают 35 г свежеперегнанного фурфурола и 2,5 г никеля Ренея. Гидрирование проводят при 160° и 100 атм. и заканчивают приблизительно через 2 часа по поглощению 24—25 литров водорода (около 3 молей). Продукт гидрирования извлекают из автоклава, фильтруют и перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 74° (15 мм). Выход 75—76% теоретического.

Свойства

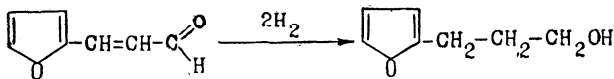
Тетрагидрофурфуриловый спирт — бесцветная жидкость, с. т. кип. $177-180^\circ$ (750 мм), $80-82^\circ$ при 20 мм; n_D^{20} 1.4520. Смешивается с водой и с большинством обычных органических растворителей.

Ацетат тетрагидрофурфурилового спирта — жидкость с. т. кип. $194-195^\circ$ при 753 мм.

1-(α -ФУРИЛ) - ПРОПАНОЛ-3

$C_7H_{10}O_2$

М. в. 126,15



Получение

25 г фурилакролеина растворяют в 50 мл абсолютного спирта и гидрируют во вращающемся автоклаве ёмкостью 150 мл в присутствии 3 г меднохромового катализатора при 120° и начальном давлении водорода 110—130 атм. Гидрирование заканчивается по поглощению около 8,5 литров водорода. По охлаждении автоклава катализатор извлекают, катализатор отфильтровывают и отгоняют спирт при обычном давлении,

а остаток перегоняют в вакууме. Фракция с т. кип. 98—100° при 13 мм (92—94° при 10 мм) представляет собой фурилпропанол вполне удовлетворительной чистоты. Выход 86—87% теоретического.

Свойства

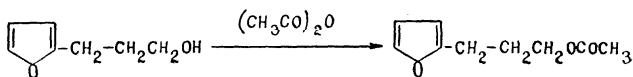
Бесцветная жидкость со слабым запахом, при хранении несколько темнеет, n_D^{20} 1,4752. Растворим в спирте, эфире, диоксане; нерастворим в воде.

Примечание. Описанный метод получения фурилпропанола основан на работах Г. Адкинса и Г. Бурдика (24).

АЦЕТАТ 1-(α -ФУРИЛ)-ПРОПАНОЛА-3

$C_9H_{12}O_3$

М. в. 168,19



Получение

В двугорлую круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, закрытым хлоркальцевой трубкой, помещают 63,0 г (0,5 моля) свежеперегнанного 1-(α -фурил)-пропанола-3 (т. кип. 94—96° при 13 мм), 150 мл сухого бензола, 17 г плавленного ацетата натрия и 55 мл (0,54 моля) уксусного ангидрида.

Смесь нагревают на водяной бане в течение 6 часов при энергичном перемешивании. Затем содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и выливают в 0,5 л воды. Верхний бензольный слой отделяют и промывают 60 мл 5-проц. раствора соды, взбалтывая в течение 2-х часов (с целью разложения избытка уксусного ангидрида).

Затем бензольный слой отделяют, промывают 400 мл воды и сушат над прокаленным сульфатом натрия.

Бензол отгоняют на водяной бане при уменьшенном давлении, остаток перегоняют в вакууме при 8 мм, собирая фракцию с т. кип. 90—90,5°. Выход 65% теоретического.

Свойства

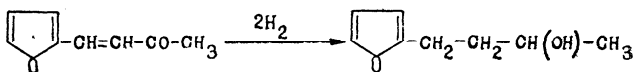
Ацетат 1-(α -фурил)-пропанола-3 представляет собой бесцветную, подвижную жидкость. Хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле.

Т. кип. 90—90,5° при 8 мм; n_D^{25} 1,4542.

1-(α -ФУРИЛ)-БУТАНОЛ-3

$C_{10}H_{14}O_2$

М. в. 140,18.



Получение

25 г фурфурилиденацетона растворяют в 50 мл абсолютного спирта и гидрируют во вращающемся автоклаве емкостью 150 мл в присутствии 3 г меднохромового катализатора. Начальное давление водорода 90—120 атм, температура 120°. Гидрирование заканчивается по поглощению около 8 литров водорода. По окончании гидрирования катализатор отфильтровывают, от фильтрата отгоняют спирт при уменьшенном давлении. Остаток перегоняют в вакууме. Фракция с температурой кип. 124—127° при 54 мм представляет собой фурилбутанол удовлетворительной чистоты. Продукт может быть дополнительно очищен повторной перегонкой. Выход 78—80% теоретического.

Свойства

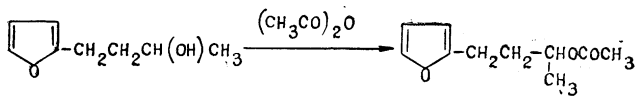
Фурилбутанол — бесцветная жидкость с слабым запахом. n_D^{20} 1,4743; d_4^{20} 1,0218; т. кип. 126—128° при 55 мм; вязкость η 12,3 сантипуаза. При хранении несколько темнеет. Растворим в спирте, эфире, бензоле; не растворим в воде.

Примечание: 1. Описанный метод получения фурилбутанола представляет несколько измененный способ К. Александра и сотр. (56).

АЦЕТАТ 1-(α -ФУРИЛ)-БУТАНОЛА-3

$C_{10}H_{14}O_3$

М. в. 182,21



Получение (59)

В двугорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, закрытым хлоркальцевой трубкой, помещают 78 г (0,56 моля) 1-(α -фурил)-бутанола-3, 17,85 г (0,21 моля) плавленного и измельченного уксуснокислого натрия, 60,5 г (0,59 моля) уксусного ангидрида и 150 мл сухого бензола.

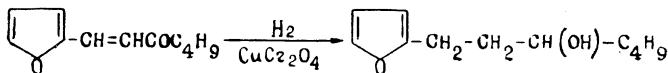
Смесь нагревают на водяной бане в течение 6 часов. Затем реакционной массе дают охладиться и выливают в 0,5 л воды (промывание ведут в делительной воронке).

Верхний слой отделяют и для разложения избытка уксусного ангидрида приливают 70 мл 5-проц. раствора соды. Полученную смесь энергично взбалтывают и перемешивают в течение 2 часов. Далее бензольный раствор промывают 0,5 л воды и оставляют сушить над прокаленным $MgSO_4$.

Бензол отгоняют на водяной бане при уменьшенном давлении, остаток перегоняют в вакууме при 10 мм, собирают фракцию с т. кип. 97—98°. Выход 70,1 г — 69,1% теоретического.

Свойства

Ацетат 1-(α -фурил)-бутанола-3 — бесцветная подвижная жидкость с сильным запахом, растворимая в спирте, эфире, бензоле. Т. кип. 97—98° при 10 мм; n_D^{20} 1,4572; d_{24}^0 1,031.



Получение (23)

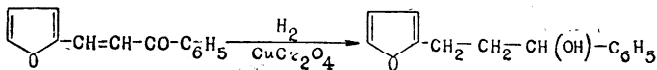
90 г фурфурилиденметилбутилкетона (т. пл. 41,5—42°) (примечание 1), 130 мл абсолютного спирта, 8 г меднохромового катализатора помещают в стальной вращающийся автоклав ёмкостью 0,5 л.

Начальное давление водорода 100—120 атм, температура 120°; заданную температуру поддерживают с помощью электронного терморегулятора. Гидрирование заканчивается по поглощению около 2 молей водорода на 1 моль вещества. После окончания гидрирования катализатор выгружают из автоклава и отфильтровывают от катализатора. Спирт отгоняют на водяной бане при слегка уменьшенном давлении, оставшийся маслообразный продукт перегоняют в вакууме. Отбирают фракцию с температурой кипения 123—124° при 6 мм. Выход 62—65% от теоретического.

Свойства

I- (α -фурил) -гептанол -3 представляет собой слегка желтоватую маслянистую жидкость. Т. кип. 123—123,5° при 6 мм, n_D^{20} 1,4718, d_4^{20} 0,9706. Хорошо растворяется в этиловом спирте, эфире, бензоле, диоксане. Не растворяется в воде.

Примечание. Фурфурилиденметилбутилкетон получают посредством конденсации фурфуrolа с метилбутилкетонem в присутствии раствора едкого натра (23).

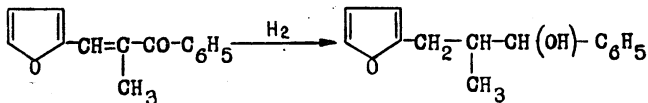
1-(α -ФУРИЛ)-3-ФЕНИЛПРОПАНОЛ-3

Получение (23, 33)

В автоклав загружают 90 г фурфурилиденацетофенона, 150 мл чистого диоксана и 10 г меднохромового катализатора. Начальное давление водорода 125 атм., температура 125°. Приблизительно через 2 часа гидрирование заканчивается по поглощению около 26 литров водорода (2 моля на моль вещества). Катализатор освобождают от катализатора фильтрованием, отгоняют диоксан, а остаток перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с т. кип. 154—156° при 7 мм. Выход 65—67% от теоретического.

Свойства

Маслянистая жидкость, нерастворимая в воде, растворимая в спирте, эфире, диоксане, бензоле. n_D^{20} 1,545.



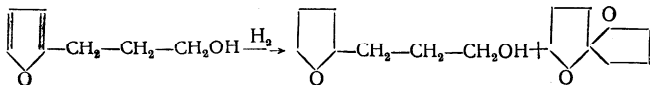
Получение (23, 33)

111 г фурфурилиденпропиофенона, 150 мл диоксана и 10 г меднохромового катализатора загружают в автоклав емкостью 500 мл. Гидрирование ведут при 120° и начальном давлении водорода 95 атм; оно заканчивается по поглощению около 30 л водорода (2 моля водорода на 1 моль вещества). Остаток после удаления катализатора фильтрованием и отгонки растворителя перегоняют в вакууме при 6 мм. Отбирают фракцию с т. кип. $159-160^\circ$. Выход 89,1 г (78,8% теоретического).

Свойства

Вещество представляет собой бесцветную, вязкую жидкость со слабым запахом, n_D^{20} 1,5423; d_4^{20} 1,0813. Хорошо растворимо в этиловом, метиловом спиртах, диоксане, эфире, бензоле; нерастворимо в воде.

Ацетат — слегка желтоватая жидкость с т. кип. $147-149^\circ$ при 4 мм, n_D^{20} 1,5185.

1-(α -ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)-ПРОПАНОЛ-3 и 1,6-ДИОКСАСПИРО-(4,4) НОНАН

Получение

30 г фурилпропанола растворяют в 45 мл абсолютного спирта и гидрируют во вращающемся автоклаве емкостью 150 мл в присутствии 1 г катализатора — никеля на кизельгуре (примечание 1). Температура 120° , начальное давление водорода 110—120 атм. Гидрирование практически заканчивается за 3 часа (поглощение 8—8,5 литров водорода). По охлаждении автоклава катализат извлекают, отфильтровывают от катализатора. Спирт отгоняют при несколько уменьшенном давлении из колбы с елочным дефлегматором, длиной около 30 см. Остаток перегоняют затем из этой же колбы при 60 мм. В пределах $82-84^\circ$ собирают спиран (выход 25—30%), при $143-145^\circ$ переходит тетрагидрофурилпропиловый алкоголь (выход 60—70% теоретического).

Свойства

1,6 -диоксаспиро(4,4)нонан ($C_7H_{12}O_2$, м. в. 128,17) — бесцветная летучая жидкость с характерным терпеным запахом, температура кипения $157—159^\circ$, n_D^{25} 1,4465; n_D^{20} 1,4481, растворим в спирте, эфире, бензоле, мало растворим в воде.

Тетрагидрофурилпропанол ($C_7H_{14}O_2$, м. в. 130,18) — бесцветная жидкость со слабым запахом; n_D^{25} 1,4560.

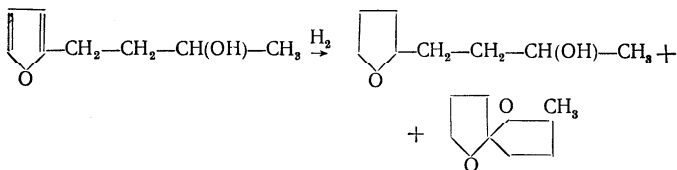
Т. кип. $221—224^\circ$ (741 мм).

Примечания: 1. Употребляется промышленный катализатор никель на кизельгуре отечественного производства. Перед использованием катализатор тонко измельчают, восстанавливают в колбе в токе водорода (10 — 15 литров в минуту) при $200—220^\circ$ до прекращения выделения воды, на что требуется 1 — 1,5 часа. После этого прекращают пропускание водорода и через колбу некоторое время пропускают CO_2 .

2. Тетрагидрофурилпропанол может быть получен с хорошим выходом и при гидрировании фурилакролеина над никелем Ренея (24). 1,6 - Диоксаспирононан при этом также образуется, но в меньшем количестве. Оба продукта образуются и при гидрировании фурилакролеина над никелем на кизельгуре (24).

3. Описанная методика синтеза основана на работах Александра и сотр. (21).

1-(α -ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)-БУТАНОЛ-3- и 2-МЕТИЛ 1,6 - ДИОКСАСПИРО (4,4) НОНАН



Получение

40 г 1- (α -фурил)бутанола-3 растворяют в 30 мл абсолютно-го спирта и гидрируют во вращающемся автоклаве емкостью 150 мл в присутствии 1 г катализатора (никеля на кизельгуре). Начальное давление водорода 100—130 атм, температура $120—130^\circ$. Гидрирование заканчивается по поглощению приблизительно 7,5—8 л водорода (около 1,2—1,5 моля водорода на 1 моль фуранового спирта). Катализатор отфильтровывают, спирт отгоняют при уменьшенном давлении. Остаток перегоняют в вакууме. Фракция с т. кип. до 110° при 46 мм содержит в основном 2-метил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонан, который для очистки от примесей повторно перегоняют, отбирая фракцию с т. кип. $74—75^\circ$ при 35 мм. Выход — 11—15%. Фракцию тетрагидрофурилбутанола отбирают в пределах $126—131^\circ$ при 46 мм. Выход 65—70% теоретического.

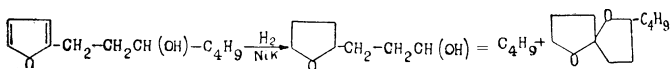
Свойства

2-Метил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонан ($C_8H_{14}O_2$, м. в. 142,12) — бесцветная, подвижная жидкость, с характерным терпеноподобным запахом. Т. кип. $162—164^\circ$ при 767 мм. n_D^{20} 1,4428; d_4^{20} 0,9920. Растворим в обычных органических растворителях, мало растворим в воде.

Тетрагидрофурилбутанол ($C_8H_{16}O_2$, м. в. 144,21) — бесцветное масло со слабым запахом. Т. кип. 145° при 58 мм. n_D^{25} 1,4541; n_D^{20} 1,4550 d_4^{20} 0,998; растворим в спирте, эфире, диоксане.

Примечания: 1. 2 - Метил - 1,6 - диоксаспиро (4,4) нонан образуется также и при гидрировании (5 - метил 2 - фурил) пропанола - 1 (22).
2. Описанный выше способ основан на работах (21).

1-(α -ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)-ГЕПТАНОЛ-3 и 2-БУТИЛ-1,6-ДИОКСАСПИРО (4,4) НОНАН



Получение (23)

60 г свежеперегнанного 1- (α -фурил) -гептанола -3, 130 мл абсолютного спирта и 2 г никеля на кизельгуре помешают в стальной вращающийся автоклав емкостью 0,5 литра. Начальное давление водорода 100—120 атм, температура 120°; гидрирование заканчивается по поглощению 12—13 литров водорода, что соответствует приблизительно 1,5 молям водорода на моль вещества.

По окончании гидрирования катализатор выгружают из автоклава и отфильтровывают от катализатора. Спирт отгоняют на кипящей водяной бане. Остаток перегоняют под вакуумом. При этом получают две фракции. Более легкокипящая представляет собой 2-бутил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонан, который очищают повторной перегонкой в вакууме. Выход 8-10% теоретического. Затем отбирают фракцию 1-(α -тетрагидрофурил) - гептанола-3. Выход 58-60% теоретического.

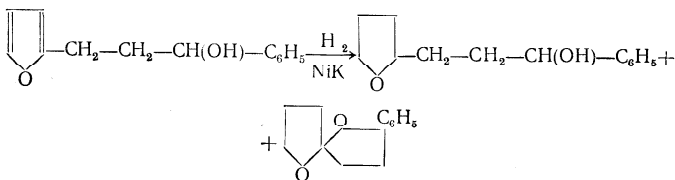
Свойства

1- (α -тетрагидрофурил) -гептанол-3 (C₁₁H₂₂O₂, м. в. 186,29) представляет собой бесцветную маслянистую жидкость. Хорошо растворим в этиловом спирте, эфире, бензоле, диоксане. Т. кип. 125° при 3 мм, n_D^{20} 1,4582, d_4^{20} 0,9457.

Ацетат спирта — жидкость с т. кип. 124—126° (2 мм), n_D^{20} 1,4495.

2-бутил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонан ($C_{11}H_{20}O_2$, м. в. 184,25) — легкоподвижная жидкость с характерным запахом. Хорошо растворим в этиловом спирте, эфире, бензоле. Т. кип. 130—133° при 45 мм, n_D^{20} 1,4481, d_4^{20} 0,9511.

1-(α -ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)-3-ФЕНИЛПРОПАНОЛ-3 и 2-ФЕНИЛ-1,6-ДИОКСАСПИРО (4,4) НОНАН



Получение (23, 33)

35 г 1-(α -фурил)-3-фенилпропанола -3, 40 мл диоксана и 2 г никеля на кизельгуре загружают в автоклав емкостью 150 мл и гид-

рируют при температуре 125° и начальном давлении водорода 120—140 атм. Гидрирование заканчивается по поглощении примерно 1,5 молей водорода на моль вещества. Гидрогенизат освобождают от катализатора фильтрованием, отгоняют на водяной бане растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Сначала отбирают более легкую фракцию, кипящую до 150° при 8 мм, а затем при температуре 176—178° при 8 мм собирают 1-(α -тетрагидрофурил)-3-фенилпропанол-3. Выход 67—70% теоретического (примечание 1).

При повторной перегонке низкокипящей фракции получают 2-фенил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонан. Т. кип. 143—144° при 7,5 мм. Выход 6% от теоретического.

Свойства

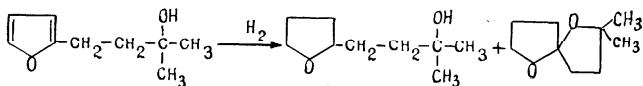
1-(α -Тетрагидрофурил)-3-фенилпропанол-3 ($C_{18}H_{18}O_2$, м. в. 206, 27)—густая, бесцветная жидкость с т. кип. 176—178° при 8 мм, d_4^{20} 1,0699, n_D^{20} 1,5294. Хорошо растворим в обычных органических растворителях, не растворяется в воде.

2-фенил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонан ($C_{18}H_{16}O_2$, м. в. 204, 26) — подвижная бесцветная жидкость с терпеным запахом, т. кип. 143—144° при 7,5 мм, d_4^{20} 1,0884, n_D^{20} 1,5242. Хорошо растворяется в спирте, эфире; бензоле, диоксане; нерастворим в воде.

Примечания: 1. Описанным выше методом может быть осуществлено гидрирование 1-(α -фурил) - 2-метил-3-фенилпропанола-3 с никелем на кизельгуре. При этом получают 1-(α -тетрагидрофурил) - 2-метил-3-фенилпропанол-3, т. кип. 158—160° при 44 мм: d_4^{20} 1,0566, n_D^{20} 1,5260 — бесцветная густая жидкость без запаха. Одновременно получают 3-метил-2-фенил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонан, т. кип. 128—130° при 4 мм, d_4^{20} 1,0504, n_D^{20} 1,5173 — бесцветная подвижная жидкость со своеобразным терпеным запахом (23, 33).

2. В случае необходимости фракцию 1-(α -тетрагидрофурил)-3-фенилпропанола-3 подвергают повторной перегонке в вакууме.

1-(α -ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)-3-МЕТИЛБУТАНОЛ-3 и 2,2-ДИМЕТИЛ 1,6-ДИОКСАСПИРО (4,4) НОНАН



Получение

Во вращающийся автоклав емкостью 250 мл загружают 50 г 1-(α -фурил)-3-метилбутанола-3, 75 мл абсолютного спирта и 4 г никеля на кизельгуре. Гидрирование проводят при начальном давлении водорода 120 атм. и при температуре 120°. Реакция приостанавливается по поглощении 11 литров водорода, что соответствует примерно 1,5 молям водорода на 1 моль вещества.

По окончании гидрирования гидрогенизат извлекают из автоклава, отфильтровывают от катализатора, отгоняют спирт, а остаток перегоняют в вакууме.

Сначала отделяют легкую фракцию, из которой после повторных перегонкок получают чистый спиран с т. кип. 83—84° при 45 мм, а затем

фракцию с т. кип. 104—105° при 10 мм, представляющую собой тетрагидрофурановый спирт. Выход спира́на достигает 13—22% теоретического, третичного тетрагидрофуранового спирта — до 65%.

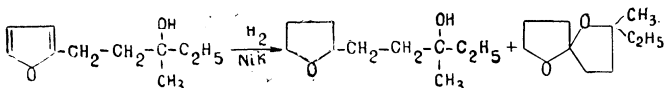
Свойства

2,2-Диметил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонан ($C_9H_{16}O_2$, м. в. 156,23) — бесцветная, легкоподвижная жидкость с приятным терпеным запахом, растворимая в спирте, эфире, бензоле, т. кип. 83—84° при 45 мм, 167,5° при 748 мм, d_4^{20} 0,9597, n_D^{20} 1,4388.

1-(α -Тетрагидрофурил)-3-метилбутанол-3 ($C_9H_{18}H_2$, м. в. 158,24) — бесцветная малоподвижная жидкость со слабым запахом, нерастворимая в воде, хорошо растворимая в спирте, эфире. Т. кип. 104—105° при 10 мм, d_4^{20} 0,9679, n_D^{20} 1,4570.

Примечание: Описанный синтез разработан З. В. Тиль.

1-(α -ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)-3-МЕТИЛПЕНТАНОЛ-3 и 2-МЕТИЛ-2-ЭТИЛ-1,6-ДИОКСАСПИРО (4,4) НОНАН



Получение (25)

Гидрирование проводят во вращающемся стальном автоклаве емкостью 500 мл. Заданную температуру поддерживают постоянной с помощью электронного регулирующего милливольтметра.

В автоклав загружают 75 г 1-(α -фурил)-3-метилпентанола-3, 100 мл абсолютного этилового спирта и 4 г никеля на кизельгуре. Гидрирование заканчивается по поглощению водорода в количестве, несколько меньшем, чем рассчитанное на восстановление двух двойных связей фуранового кольца (1,7—1,8 моля на моль вещества).

По окончании гидрирования гидрогенизат отделяют от катализатора фильтрованием, растворитель отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют под вакуумом. Сначала отделяют лёгкую фракцию, а затем при 114—115°/10 мм собирают третичный тетрагидрофурановый спирт. Выход 68—70% от теоретического.

Из легких фракций, полученных при первой перегонке гидрогенизата, повторной перегонкой в вакууме выделяют 2-метил-2-этил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонан с т. кип. 102—104° при 45 мм. Выход 23—24% от теоретического (примечание 2).

Свойства

1-(α -Тетрагидрофурил)-3-метилпентанол-3 ($C_{10}H_{20}O_2$, м. в. 172,26) — малоподвижная жидкость с т. кип. 114—115° при 10 мм, d_4^{20} 0,9629, n_D^{20} 1,4608. Хорошо растворяется в этиловом спирте, бензоле, эфире; не растворяется в воде. Устойчив при хранении.

2-Метил-2-этил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонан ($C_{10}H_{18}O_2$, м. в. 170,24) — подвижная бесцветная жидкость со своеобразным запахом, несколько напоминающим ментол. Т. кип. 102—104° при 45 мм, d_4^{20} 0,9614, n_D^{20} 1,4443. Хорошо растворяется в обычных органических растворителях, нерастворим в воде.

Примечания: 1. Описанным способом из третичных γ -фурилалканолов могут быть получены и другие третичные тетрагидрофурановые спирты и соответствующие гемдиалкилпроизводные 1,6-диоксапири (4,4) нонана (25). Например: а) из 1-(α -фурил)-3,5-диметилгексанола-3 при гидрировании в присутствии никеля на кизельгуре образуются 1-(α -тетрагидрофурил)-3,5-диметилгексанола-3 (бесцветная маслянистая жидкость, т. кип. 130—132° при 10 мм, d_4^{20} 0,9431, n_D^{20} 1,4612) с выходом 67—68% и 2-метил-2-изобутил-1,6-диоксапири (4,4) нонан (подвижная бесцветная жидкость со специфическим терпеным запахом, т. кип. 90—93° при 10 мм, d_4^{20} 0,9340, n_D^{20} 1,4470) с выходом 14—15% от теоретического.

б) из 1-(α -фурил)-3-метилгексанола-3 образуются: 1-(α -тетрагидрофурил)-3-метилгексанола-3 (бесцветная вязкая жидкость, т. кип. 104—105° при 2,5 мм, 129—131° при 10 мм, d_4^{20} 0,9543, n_D^{20} 1,4598) с выходом 56—57% и 2-метил-2-пропил-1,6-диоксапири (4,4) нонан (бесцветная подвижная жидкость с терпеным запахом, т. кип. 84—86° при 10 мм, d_4^{20} 0,9499, n_D^{20} 1,4466) с выходом 16% от теоретического.

в) из 1-(α -фурил)-3-метилгептанола-3 образуются: 1-(α -тетрагидрофурил)-3-метилгептанола-3 (бесцветная малоподвижная жидкость, т. кип. 114—116° при 2,5 мм, d_4^{20} 0,9416, n_D^{20} 1,4600) с выходом 72—73% теоретического и 2-метил-2-бутил-1,6-диоксапири (4,4) нонан (подвижная бесцветная жидкость с приятным запахом, т. кип. 99—101° при 10 мм, d_4^{20} 0,9399, n_D^{20} 1,4490) с выходом 41—43% теоретического.

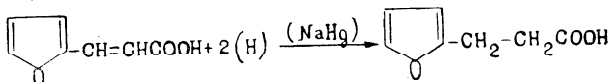
г) из 1-(α -фурил)-3,6-диметилгептанола-3 образуются: 1-(α -тетрагидрофурил)-3,6-диметилгептанола-3 (бесцветная малоподвижная жидкость со слабым запахом, т. кип. 135—137° при 6 мм, d_4^{20} 0,9327, n_D^{20} 1,4610 с выходом 48—50% теоретического и 2-метил-2-изоамил-1,6-диоксапири (4,4) нонан (бесцветная легкоподвижная жидкость с приятным запахом, т. кип. 107—109,5° при 10 мм, d_4^{20} 0,9304, n_D^{20} 1,4483) с выходом до 35—36%.

2. С никелем Ренея гидрирование проходит также с образованием третичного тетрагидрофуранового спирта и 2,2-диалкил-1,6-диоксапири (4,4) нонана, но выход последнего несколько ниже и соответственно — выше выход спирта.

β -(ФУРИЛ -2)- ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА

$C_8H_{10}O_3$

М. в. 140,14



Получение (1, 58)

В литровый стеклянный цилиндр с притертой пробкой помещают 41,4 г (0,3 моля) фурил-2-акриловой кислоты с т. пл. 141°, 115 мл 10-проц. раствора едкого натра и 300 мл воды и взбалтывают смесь до полного растворения фурил-2-акриловой кислоты. Затем небольшими порциями вносят 552 г (0,72 моля) 30-проц. амальгамы натрия (примечание 1), на что требуется около 2,5—3 часов. По окончании прибавления щелочной раствор отделяют от ртути, фильтруют и при охлаждении ледяной водой подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго (примечание 2). Водный слой с осадком выделившейся кислоты обрабатывают 3—4 порциями эфира по 100 мл каждая. Соединенные эфирные экстракты промывают небольшим количеством воды и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 134—136°/12 мм; в приемнике фурилпропионовая кислота полностью кристаллизуется; т. пл. 58° (примечание 3).

Выход 30,5 г или 72,6—75,0% теоретического количества.

Свойства

β -Фурилпропионовая кислота хорошо растворима в обычных органических растворителях; заметно растворима и в воде; т. пл. 58°.

Примечания: 1. Каждую новую порцию амальгамы вносят после того, как предыдущая полностью прореагирует, на что требуется 2—3 минуты. При восстановлении содержимое цилиндра постоянно взбалтывают.

2. 2-Фурилпропионовая кислота выпадает в осадок, который можно отфильтровать, промыть ледяной водой и высушить в эксикаторе. Однако, это не устраняет необходимости экстрагирования растворенной в воде кислоты; кроме того, выпавшая в осадок кислота недостаточно чиста; она плавится не выше 52° и на воздухе окрашивается в коричневый цвет.

3. Перегонка начальной фракции не дает; температура сразу поднимается до 134° и начинается отгонка фурилпропионовой кислоты; конец перегонки определяют появлением первой капли, окрашенной в коричневый цвет.

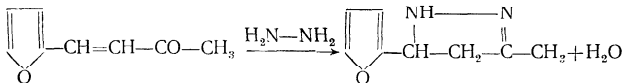
1-МЕТИЛ-2-ФУРИЛЦИКЛОПРОПАН

Получение (12, 57)

а) 3-метил-5-фурилпиразолин.



М. в. 174,2



Раствор 25 г фурилпиразолина в 50 мл спирта приливают при помешивании к 15 мл гидразингидрата, помещенного в колбу для вакуум-перегонки (емкость 150 мл). Реакция идет со значительным разогреванием. Раствор окрашивается в желто-бурый цвет, постепенно исчезающий по мере повышения температуры. Спирт и избыток гидразингидрата отгоняют на масляной бане, нагреваемой до 140°. Под конец отгонку производят в вакууме. Оставшееся основание растворяют в безводном эфире, и раствор высушивают сплавленным поташем. По отгонке эфира 3-метил-5-фурилпиразолин перегоняют в вакууме.

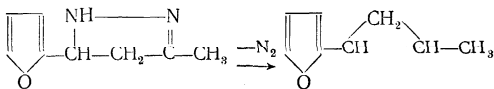
Свойства

Густая, почти бесцветная жидкость, на воздухе слегка зеленеет; легко растворима в воде; т. кип. 127—128° при 22 мм; d_{40}^{20} 1,1507.

б) 1-метил-2-фурилциклопропан.



М. в. 146,18



В колбу для перегонки в вакууме емкостью 100 мл, снабженную термометром и нисходящим холодильником, помещают 1 г сплавленного едкого кали и 0,5 г кусочков платинированной глины (примечание 1). Через капельную воронку приливают около 5 мл метилфурилпиразолина. Подогревают на голом огне только до начала разложения, после чего процесс идет сам собою, без подогревания, со все возрастающей скоростью. Образовавшийся метилфурилциклопропан отгоняется в приемник. Температура паров достигает 130—150°. По мере разложения вводят новые небольшие порции пиразолина (примечание 2). Отгон 1-метил-2-фурилциклопропана промывают водой для удаления примеси пиразолина, перегоняют с водяным паром, высушивают хлористым кальцием и перегоняют в вакууме. После кипячения над металлическим натрием и вторичной перегонки в вакууме получают чистый 1-метил-2-фурилциклопропан.

Выход 75% теоретического

Свойства

Жидкость, т. кип. $144,2^{\circ}$ при 743 мм или $145,2^{\circ}$ при 758 мм; d_4^{20} 0,9522 n_D^{20} 1,4758. Легко окисляется при соприкосновении с воздухом, но при продолжительном хранении над хлористым кальцием в атмосфере CO_2 остается без изменения.

Примечания: 1. Едкое кали предварительно сплавляют в серебряной чашке в течение продолжительного времени. По охлаждении оно имеет черный цвет от примеси серебра. Полученное таким образом едкое кали является более энергичным катализатором, чем чистое.

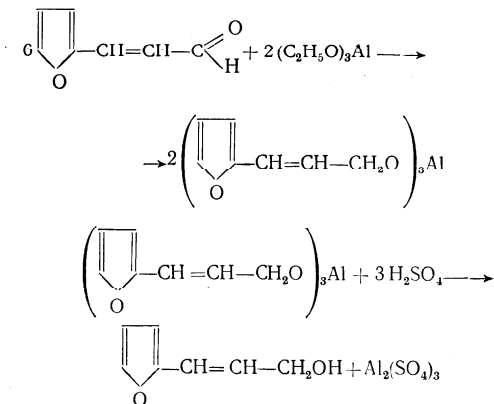
Кусочки пористой глиняной тарелки смачивают раствором хлорной платины, высушивают и прокалывают в тигле.

2. Вводить пиразолин значительными порциями нельзя, т. к. скорость разложения настолько возрастает, что метилфурилциклопропан не успевает сгущаться в холодильнике. Неперегранный, а только высушенный поташем препарат метилфурилпиразолина, содержащий следы влаги, разлагается гораздо медленнее и его можно вводить порциями по 20 — 25 г.

ФУРИЛАЛЛИЛОВЫЙ СПИРТ

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$

М. в. 124, 13



Получение (8)

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлор-кальциевой трубкой, помещают 60 г фурилакroleина, 300 мл сухого бензола и 50 г грубо измельченного этилата алюминия и нагревают на водяной бане в течение 5 часов. Охлажденный коричневый бензольный раствор приливают по частям при взбалтывании в холодную 10-проц. серную кислоту, взятую по расчету на полное связывание всего алюминия. После разложения алкоголята алюминия обычно остается небольшое количество нерастворимого в бензоле светло-коричневого осадка. Бензольный слой отделяют, а водный слой еще два раза экстрагируют бензолом. Осадок бензольного раствора отфильтровывают. Соединенные бензольные вытяжки промывают небольшим количеством раствора соды и сушат прокаленным сульфатом натрия. Бензол отгоняют при небольшом разрежении (примечание 1) на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме. Собирают фракцию, кипящую в пределах $122-124^{\circ}$ при 20 мм.

Выход фуриаллилового спирта — 60—70%.

Свойства

Фуриллалиловый спирт — слабо-желтая жидкость с т. кип. 123—124° при 20 мм. $d_4^{17,5}$ 1,1001; $n_D^{17,5}$ 1,5514. При хранении окраска переходит в желтую, а затем в красную и вещество превращается в прозрачную, очень густую, вязкую жидкость. α -Нафтилуретан — мелкие игольчатые кристаллы с т. пл. 93—94°.

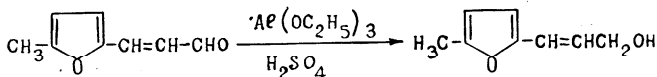
Примечания: 1. В целях предупреждения полимеризации фуриллалилового спирта полезно прибавить немного гидрохинона или пирогаллола и вести реакцию и перегонку в токе азота.

2. Ацетат получают при нагревании на водяной бане смеси фуриллалилового спирта с уксусным ангидридом и прокаленным уксуснокислым натрием. Ацетат фуриллалилового спирта — бесцветная жидкость с приятным запахом, т. кип. 127° при 20 мм. d_4^{20} 1,0987, n_D^{20} 1,5180.

3-(2'-МЕТИЛ-5-ФУРИЛ)-ПРОПЕН-2-ОЛ-1 (Метилфуриллалиловый спирт)

$C_8H_{10}O_2$

М. в. 138,16



Получение (9)

В круглодонную колбу, снабженную дефлегматором Гана, помещают 30 г 3-(2'-метил-5'-фурил)-пропен-2-ола, 150 мл сухого бензола и 27 г этилата алюминия и нагревают на водяной бане до кипения, пропуская слабый ток азота. Восстановление заканчивается за 2,5 часа. К концу опыта из светло-желтого раствора становится коричнево-красным. Бензольный раствор небольшими порциями приливают к холодной 10-проц. серной кислоте (примечание 1), взятой по расчету на полное связывание алюминия (245 мл). Бензольный раствор отделяют, а водную часть дополнительно экстрагируют двумя порциями по 50 мл бензола. Соединенные вытяжки промывают раствором соды, затем водой и сушат прокаленным сульфатом натрия. Бензол отгоняют при небольшом разрежении, а остаток перегоняют в вакууме в токе азота, отбирая сначала широкую фракцию с т. кип. 120—140° при 6 мм. При повторной перегонке этой фракции в вакууме (примечание 2) выделяют 8 г, т. е. 27% теоретического 3-(2'-метил-5'-фурил)-пропен-2-ола, кипящего при 125°/15 мм.

Свойства

3-(2'-метил-5'-фурил)-пропен-2-ол-1 — желтоватое масло с приятным запахом, т. кип. 125°/15 мм, n_D^{20} 1,5561, d_4^{20} 1,088. Растворим в обычных органических растворителях, немного растворим в воде. Сравнительно быстро полимеризуется при хранении (примечание 3).

Ацетат — зеленовато-желтая жидкость приятного запаха с т. кип. 107—109° при 5 мм.

Фенилуретан — белые кристаллы, после трехкратной перекристаллизации из четыреххлористого углерода — иглы с т. пл. 106°.

Примечания: 1. Перед разложением H_2SO_4 в реакционную смесь добавляют 0,1 г гидрохинона.

2. Перегонку проводят из колбы с дефлегматором, длина которого 10 см.

3. Добавка гидрохинона задерживает полимеризацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Baeyer, Ber., 10, 355 (1877)
2. J. Kasiwagi, Bull. Chem. Soc. Jap., 1, № 5, 90 (1926)
3. F. Semmler, Ber., 39, 726 (1906)
4. Nystrom, Brown, J. Am. Chem. Soc., 69, 2548 (1947)
5. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, ДАН, Арм. ССР, 25, 201 (1957)
6. А. Л. Мнджоян и др., ДАН Арм. ССР, 25, 277 (1957)
7. H. Goldschmidt, F. Zapolli, Ber., 25, 2574 (1892); Синтезы
гетероциклических соединений, 2, 67 (1957)
8. М. В. Лихошерстов, А. А. Арсенюки др. ЖОХ, 20, 627 (1950)
9. А. А. Пономарев, М. Д. Липанова, ЖОХ, 23, 1719 (1953)
10. Н. М. Кижнер, ЖРХО, 43, 1563 (1911)
11. Н. М. Кижнер, ЖОХ, 61, 1212 (1931)
12. Н. М. Кижнер, ЖРХО, 61, 781 (1929)
13. N. Adkins, Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-Chromium Oxide and Nickel Catalyst, Madison, 1946
14. А. А. Баландин, А. А. Пономарев, ЖОХ, 26, 1146 (1956);
ДАН СССР, 109, 417 (1955)
15. W. Kaufmann, R. Adams, J. Am. Ch. Soc., 45, 3029 (1923)
16. H. Thoms, K. Soltner, Arch. Pharm., 268, 157 (1930); C. 1930; I,
2730
17. А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова, Сборник статей по общей
химии, II, 1115 (1953)
18. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин, ДАН СССР, № 2, 60 (1933)
19. Н. И. Шуйкин, Е. М. Чиликина, ЖОХ, 6, 279 (1936)
20. Ю. К. Юрьев, Н. П. Грагеров, ЖОХ, 19, 724 (1949)
21. K. Alexander, Hafner, L. Schniepp, J. Am. Chem. Soc., 73, 2725 (1951)
22. А. А. Пономарев, В. А. Афанасьев, Н. И. Курочкин,
ЖОХ, 23, 1426 (1953); ДАН СССР, 87, 983 (1952)
23. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, И. А. Маркушина, К. Сапу-
нар, ДАН СССР, 93, 297 (1953), ЖОХ, 27, 110, (1957)
24. H. Burdick, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 56, 438 (1934)
25. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, А. Д. Пешехонова, В. П. Ре-
шетов, ЖОХ, 27, 1369 (1957)
26. K. Alexander, G. Smith, J. Am. Chem. Soc., 71, 735 (1949)
27. Новые методы препаративной орг. химии, сб., «Иностр. лит.», 1950.
28. Б. М. Богословский, З. С. Казакова, Скелетные катализаторы.
ГХИ, 1957.
29. А. А. Пономарев, А. В. Финкельштейн, З. М. Кузьмина,
ЖОХ, 30, 568 (1960)
30. R. Frey, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 49, 2101 (1927)
31. R. Adams, B. Carvey, J. Am. Chem. Soc., 48, 477 (1926)
32. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, ЖОХ, 27, 1075 (1957)
33. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, Уч. зап. СГУ, 48, 53 (1956)
34. B. H. Wojcik, Ind. Eng. Chem., 40, 210 (1948)
35. A. R. Duplor, F. N. Peters, The furans, New-York, 1953
36. А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова, Успехи химии, 20, 589 (1951)
37. Н. И. Шуйкин, В. А. Тулупов, И. Ф. Бельский, ЖОХ, 25,
1175 (1955)
38. Ю. К. Юрьев и сотр. ЖОХ, 21 264 (1951); ЖОХ, 22, 513 (1952)
39. Ю. К. Юрьев, Практические работы по оргхимии, в. II., изд. МГУ (1957)
40. Н. В. Вильямс, ДАН СССР, серия А, 1930 г., 523.
41. Синтезы органических препаратов, сб. 1, 357, «Иностр. лит.» 1949
42. Синтезы органических препаратов, сб. 3, 338, «Иностр. лит.» 1952
43. А. Баг, Т. Егупов, Д. Волокитин, Пром. орг. хим. 2, № 15—16,
141, (1936)
44. Н. И. Шуйкин, Синтезы орг. соединений, 1, 138, Изд. АН СССР, 1950
45. Н. И. Шуйкин, В. И. Бунина, ЖОХ, 8, 669 (1938)
46. Н. И. Шуйкин, В. И. Никифоров, П. А. Столярова, ЖОХ,
7, 1501 (1937)
47. Н. И. Шуйкин, Е. В. Шемастина, Е. Д. Черкасова, ЖОХ,
8, 674 (1938)
48. Синтезы органических препаратов, сб. 2, 455, «Иностр. лит.» (1949).
49. А. А. Пономарев З. В. Тиль, Научный Ежегодник СГУ за 1954 г.,
497 (1955)
50. З. В. Тиль, А. А. Пономарев, Научный Ежегодник СГУ за 1955 г.
(1958)
51. Mizuguchi and Misa o, Gwase, J. Soc. Chem. ind. Japan; 46, 1037—
40 (1943); C. A. 42, 6353 (1948)
52. А. А. Пономарев, Ю. Б. Исаев, ЖОХ, 21 1045 (1951)
53. А. А. Пономарев, Ю. Б. Исаев, ЖОХ, 23, 222 (1950)

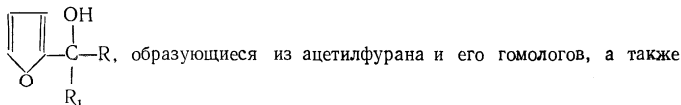
54. Синтезы органических препаратов, сб. 1, 454, «Иностр. лит.» (1949)
55. Meerwein, R. Schmidt, Ann., **444**, 231 (1925)
56. K. Alexander и др. J. Am. chem. Soc., **72**, 5506 (1950)
57. В. М. Родионов, Н. Г. Ярцева, Реакция Кижнера, сб. «Реакции и методы исследования орг. соединений» вып. 1, 32—33 (1951)
58. W. Magckwald, Ber. 20, 2812 (1887); «Синтезы гетероциклических соединений», 2, 64 (1957)
59. А. А. Пономарев. И. А. Маркушина. Ученые зап. СГУ 71, 135 (1959)
60. А. А. Пономарев. Ученые записки СГУ, 71, 111 (1959)

5. СИНТЕЗЫ С ПОМОЩЬЮ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Большинство известных из литературы такого рода синтезов были проведены в фурановом ряду с использованием, с одной стороны, различных фурановых альдегидов и кетонов, а также эфиров фуранкарбоновых кислот, а с другой стороны — разнообразных магнийорганических соединений. Это один из наиболее доступных способов синтеза вторичных и третичных фурановых спиртов с различным положением гидроксильной группы в боковой цепи. Иные металлорганические соединения в подобных синтезах практически не применялись.

Получение магнийорганических соединений, а также их использование для синтезов, в том числе и различных спиртов, подробно рассматривается в известной монографии Рунге (1), а также в недавно вышедшем из печати руководстве Ю. К. Юрьева (2). Так как имеющиеся в названных пособиях практические указания вполне достаточны для осуществления гриньяровских реакций и с соединениями фуранового ряда, здесь нет необходимости в повторном изложении этих сведений. Отметим только, что для разложения магниевых алкоголятов, образующихся при реакции магнийорганических соединений с карбонилсодержащими фурановыми веществами, следует избегать применения растворов минеральных кислот (серной, соляной), как это обычно делается в большинстве подобных синтезов в жирном и ароматическом рядах. Рекомендуется пользоваться в этих случаях разбавленной уксусной кислотой или насыщенным раствором хлористого аммония. Иногда целесообразно ограничиться разложением алкоголята водой и многократно экстрагировать эфиром образовавшуюся кашицеобразную массу основной соли магния, декантируя эфир после отстаивания. Эти предосторожности необходимы во избежание осмоления, а также других побочных реакций (дегидратация), которые могут иметь место в присутствии минеральных кислот при обработке продуктов реакции.

Особенно легко отщепляют воду третичные спирты общей формулы

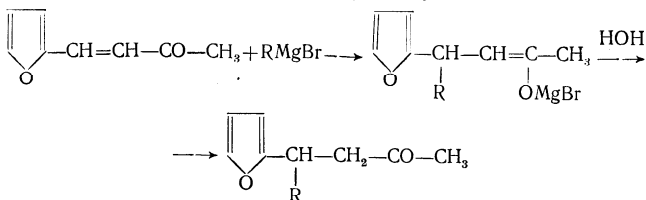


эфиров пироксизовой кислоты, т. е. содержащие гидроксил в непосредственной близости к фурановому циклу. Для дегидратации подобных спиртов достаточно действие каталитических количеств различных минеральных веществ, например, иода, серной кислоты и т. д. В то же время третичные спирты, содержащие гидроксил в боковой цепи далее от цикла, например, в положении 3 или 5, которые могут быть легко получены из 1-(α -фурил) бутанона-3 и его гомологов, дегидратируются более

трудно. Удобно в этих целях пользоваться методом каталитической дегидратации в вакууме, дающим хорошие выходы алкенов (3, 4).

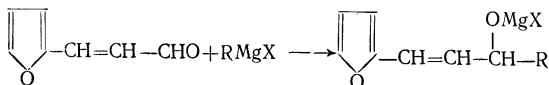
Реакция магнийорганических соединений с α - β -ненасыщенными фурановыми альдегидами и кетонами заслуживает особого упоминания, так как в зависимости от условий и строения реагентов она может протекать в двух направлениях — присоединение в положение 1,2 и 1,4, — что и используется в препаративных целях.

Еще Н. Максим (5) установил, что фурфурилиденацетон взаимодействует с магнийбромэтилом и магнийбромизопропилом по схеме:



Последующие опыты показали (6), что при этом с хорошими выходами образуются предельные кетоны. Магнийорганические реагенты с другими углеводородными радикалами образуют предельные кетоны с более низкими выходами или не образуют их вовсе (5). Кроме фурфурилиденацетона присоединение магнийорганических соединений в положение 1,4 наблюдалось у фурфурилиденментона (7), фурфурилиденацетофенона и его производных (8, 9) и др.

Интересно, кстати, отметить, что, как показал А. А. Арсеньев (10), при действии на фурфурилиденацетон MgBr — или MgI метила главным продуктом реакции является непредельный спирт — 1-(α -фурил)-3-метилбутен-1-ол-3, т. е. реакция в этом случае протекает в положение 1,2. Этим же автором (11) ранее было установлено, что β -(α -фурил) акролеин взаимодействует с рядом магнийорганических соединений (в том числе с $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgX}$) также с образованием непредельных спиртов, т. е. по схеме

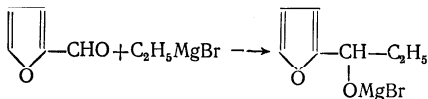


Ниже приводится ряд примеров синтезов с использованием магнийорганических реагентов.

ЭТИЛ- α -ФУРИЛКАРБИНОЛ

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$

М. в. 126,15



Получение (2)

В трехгорлую круглодонную колбу на 500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 12 г магния (в стружке), приливают 100 мл абсолютного эфира и постепенно (при постоянном перемешивании) прибавляют из ка-

пельной воронки раствор 60 г бромистого этила в 50 мл абсолютного эфира. Прибавление раствора галогенида ведут с такой скоростью, чтобы эфир равномерно и не сильно кипел. После введения всего бромистого этила колбу нагревают на водяной бане или на электрической лампочке до полного растворения магния. Затем охлаждают колбу до -15 — -20° (лед с солью) и постепенно прибавляют раствор 32 г свежеперегнанного фурфурола в 50 мл абсолютного эфира. После этого удаляют баню с охлаждающей смесью, дают реакционной массе нагреться до комнатной температуры и затем осторожно нагревают на водяной бане до кипения эфира. После 30-минутного нагревания колбу охлаждают водой и разлагают полученный магнийгалоидалкоголят водой до образования густой кашицеобразной массы основной соли магния.

Эфирный раствор осторожно декантируют при помощи согнутой трубки, вставленной в колбу для отсасывания, присоединяемую к водоструйному насосу. Кашицеобразную массу основной соли магния 4—5 раз тщательно промывают эфиром (по 30—40 мл) при перемешивании, декантируя эфир после отстаивания. Соединенные эфирные вытяжки обрабатывают повторно 40-проц. раствором бисульфита натрия (2—3 раза по 50 мл для удаления неизмененного фурфурола), сливают в колбу с прокаленным поташем и оставляют на ночь для высушивания. На следующий день добавляют 3—4 капли анилина (для удаления следов сернистой кислоты), фильтруют эфирный раствор через складчатый фильтр, отгоняют эфир и фракционируют остаток в вакууме.

Этил- α -фурилкарбинол перегоняется при $73,5$ — $75,5^\circ/10$ мм.

Выход 35—37 г или 80—81% теоретического.

Свойства

Жидкость, растворимая в обычных органических растворителях. n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 1,043. Т. кип. 181 — 183° .

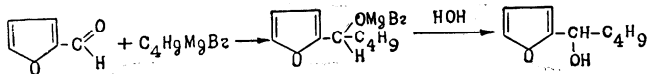
Ацетат — т. к. $98^\circ/37$ мм.

Примечание. Пользуясь этой методикой, можно получить и другие алкил- α -фурилкарбинолы. Так, из иодистого метилмагния и фурфурола получается метил- α -фурилкарбинол (т. кип. 75 — $77^\circ/23$ мм) n_D^{20} 1,4808; выход 70% от теоретического); взаимодействием бромистого пропилмагния с фурфуролом — пропил- α -фурилкарбинол (т. кип. 84 — 86° , 10 мм; n_D^{20} 1,4789; выход 62% от теоретического).

Н. БУТИЛ- α -ФУРИЛКАРБИНОЛ

$C_9H_{14}O_2$

М. п. 154,20



Получение (12, 13)

В полулитровую четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором (примечание 1), обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 13,3 г магния (стружек или опилок) и 90 мл абсолютного эфира. Затем из делительной воронки прикапывают раствор 66 г н-бутилбромид в 60 мл абсолютного эфира с такой скоростью, чтобы наблюдалось слабое кипение реакционной смеси (примечание 2). Для завершения реакции по окончании прикапывания раствора н-бутилбромид реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 30 минут. К приготовленному таким образом гриньяровскому реактиву, охлажденному до 5° , медленно, при энергичном перемешивании,

вании прикапывают из капельной воронки раствор 38 г свежеперегнанного фурфурола в 40 мл абсолютного эфира. Скорость прикапывания регулируют так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 10°. После прибавления всего раствора фурфурола реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 30 минут и оставляют на 12 часов при комнатной температуре. Затем реакционную смесь медленно выливают в 300 г толченого льда, эфирный слой декантируют, гидроокись магния разлагают ледяной уксусной кислотой. Образовавшийся после этого эфирный слой снова декантируют, а водный экстрагируют эфиром 3—4 раза порциями эфира по 30—40 мл. Объединенный эфирный экстракт промывают холодной водой (150—200 мл), 50 мл свежеприготовленного насыщенного раствора бисульфита натрия (для удаления непрореагировавшего фурфурола), затем 2—3 раза насыщенным раствором соды порциями по 50 мл и сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме. α - Фурил-н-бутилкарбинол перегоняется при 79—82° (3 мм) или 87—88° (5 мм). Выход 48—49 г (78% от теоретического, считая на фурфурол).

Свойства

α - Фурил-н-бутилкарбинол — бесцветная жидкость, желтеющая на воздухе, со слабым запахом, n_D^{20} 1,4725, d_4^{20} 0,991, растворим в эфире, спирте, бензоле, диоксане, в воде нерастворим.

Примечания: 1. Рекомендуется вместо ртути залить в затвор необходимое количество аптекарского вазелинового масла.

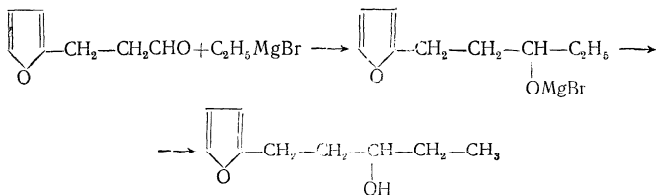
2. Если реакция не начинается самопроизвольно, вносят в реакционную смесь несколько кристалликов иода. Механическую мешалку включают после начала реакции.

3. Этим методом могут быть получены и другие фурилкалкарбинолы, в том числе γ -фурилизеоамилкарбинол (т. кип. 110° при 8 мм), α -фурил-н-гексилкарбинол (т. кип. 107—108° при 4 мм, n_D^{20} 1,4726) (13).

1-(α -ФУРИЛ) ПЕНТАНОЛ-3

$C_{11}H_{14}O_2$

М. в. 144,2



Получение (14)

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 1,44 г магниевых стружек, 20 мл абсолютного эфира и затем по каплям прибавляют раствор 6,6 г бромистого этила в 10 мл абсолютного эфира. После растворения всего магния колбу нагревают полчаса на водяной бане. К полученному таким образом и охлажденному магнийбромэтилу медленно, при перемешивании, прибавляют раствор 7,4 г β - (α -фурил) - пропилового альдегида в 20 мл абсолютного эфира. По окончании прибавления альдегида реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 20—30 минут и оставляют при

комнатной температуре на несколько часов. Алкоголят разлагают насыщенным раствором хлористого аммония, отделяют эфирный слой, водный дважды экстрагируют эфиром порциями по 30 мл. Соединенный эфирный экстракт сушат прокаленным сульфатом натрия, эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме.

Отбирают фракцию с температурой кипения 122—124° при 45 мм. Выход 6,5 г (70—71% теоретического).

Свойства

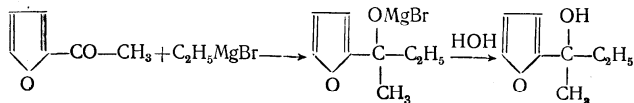
Бесцветная жидкость, растворимая в спирте, эфире, бензоле, нерастворимая в воде. n_D^{20} 1,4760.

МЕТИЛЭТИЛ - α -ФУРИЛКАРБИНОЛ

(1-метил-1-фурилпропанол -1)

$C_8H_{12}O_2$

М. в. 140,18



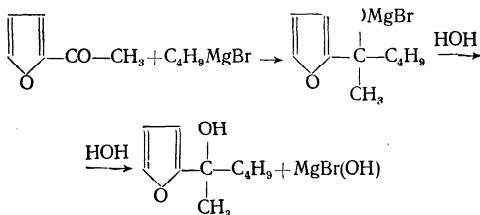
Получение

В трехгорлую колбу, снабженную ртутным затвором с мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 4,8 г свежеприготовленных магниевых опилок, прибавляют 50 мл абсолютного эфира и затем, при перемешивании, по каплям—раствор 18,7 г бромистого этила в 60 мл абсолютного эфира. Бромистый этил прибавляют с такой скоростью, чтобы поддерживать равномерное течение реакции. После растворения всего магния колбу нагревают полчаса на водяной бане. К полученному таким образом и охлажденному магнибромэтилу медленно, при перемешивании, прибавляют раствор 18,7 г ацетилфурана в 30 мл абсолютного эфира. При этом наблюдается образование желтого алкоголята. По окончании прибавления ацетилфурана реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 30 минут и оставляют при комнатной температуре на несколько часов. Алкоголят разлагают насыщенным раствором хлористого аммония, отделяют эфирный слой, водный слой экстрагируют эфиром. Соединенный эфирный экстракт сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме. Отбирают фракцию с т. кип. 62—64° при 5 мм или 77—78° при 19 мм. Выход 60—65% теоретического.

Свойства

Метилэтилфурилкарбинол—подвижная жидкость с камфарным запахом, n_D^{20} 1,4750.

Примечание. Метилэтилфурилкарбинол был получен также из фурилэтилкетона и CH_3MgI (15). Приведенный выше способ разработан А. А. Пономаревым и сотрудниками.



Получение (3)

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 2,4 г магниевых стружек, 40 мл абсолютного эфира и затем по каплям прибавляют раствор 14 г бромистого н. бутила в 20 мл абсолютного эфира. После растворения всего магния колбу нагревают полчаса на водяной бане. К полученному таким образом и охлажденному магнийбромбутилу медленно, при перемешивании прибавляют раствор 11 г ацетилфурана в 20 мл абсолютного эфира. По окончании прибавления кетона реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 20—30 минут и оставляют при комнатной температуре на несколько часов.

Алкоголят разлагают насыщенным раствором хлористого аммония, отделяют эфирный слой, водный дважды экстрагируют эфиром, порциями по 40 мл. Соединенный эфирный экстракт сушат прокаленным сульфатом натрия, эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме.

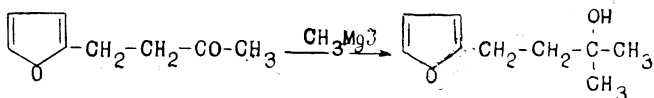
Собирают фракцию с т. кип. 68—71° при 2,5 мм.

Выход 10 г (59% теоретического).

Свойства

Бесцветная жидкость, растворимая в эфире, спирте, нерастворимая в воде. n_D^{20} 1,4706, d_4^{20} 0,9843. Спирт легко отщепляет молекулу воды, например, при кратковременном нагревании с кристалликом иода на горячей водяной бане. Образующийся при этом с выходом до 60% фурилалкен кипит при 72—74° (15 мм); жидкость с интенсивным цветочным запахом, нерастворим в воде, растворим в спирте, эфире, бензоле. n_D^{20} 1,4940, d_4^{20} 0,9843.

Примечание. Указанным выше способом из ацетилфурана и магнийбром-изоамида может быть получен метилизоамилфурилкарбинол (т. кип. 81—82,5° при 2,5 мм, n_D^{20} 1,4679, d_4^{20} 0,4648), из ацетилфурана и магнийхлорбензола — метилбензилфурилкарбинол (т. кип. 123—124° при 3 мм, n_D^{20} 1,5340, d_4^{20} 1,081) и др. (3). Метилизоамилфурилкарбинол при дегидратации в указанных выше условиях образует фурилалкен — жидкость с интенсивным цветочным запахом, т. кип. 92—94° при 15 мм, n_D^{20} 1,4910, d_4^{20} 0,9122 (3).



Получение

В литровую круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, механической мешалкой с ртутным затвором и капельной воронкой, помещают 17,6 г металлического магния и 100 мл абсолютного эфира. При перемешивании из капельной воронки по каплям прибавляют раствор 103 г иодистого метила в 90 мл абсолютного эфира, следя за равномерным протеканием реакции (примечание 1). После прибавления всего галоидного алкила содержимое колбы нагревают на водяной бане в течение часа. Затем в охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь при размешивании медленно прикапывают раствор 100 г фурилбутанона в 100 мл абсолютного эфира. По окончании прибавления кетона колбу нагревают на водяной бане в течение одного часа.

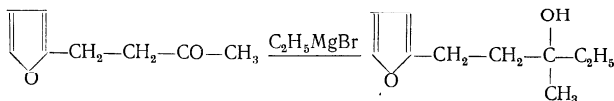
Для разложения образовавшегося алкоголята выливают небольшими порциями при перемешивании охлажденное содержимое колбы в охлажденный насыщенный раствор хлористого аммония (около 300 мл). Отделяют эфирный слой от водного и несколько раз экстрагируют последний эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию 97°—100° при 12 мм.

Свойства

1-(α -фурил)-3-метилбутанол-3 — бесцветная малоподвижная жидкость с т. кип. 97—100 при 12 мм, n_D^{20} 1,4735. Растворим в обычных органических растворителях.

Примечания: 1. Если реакция не начинается после прибавления небольшого количества раствора галоидного алкила, в колбу следует прибавить кристаллик иода.

2. Настоящий способ основан на работе И. Казиваги (16).

1-(α -ФУРИЛ)-3-МЕТИЛПЕНТАНОЛ-3.

Получение (3, 4, 16)

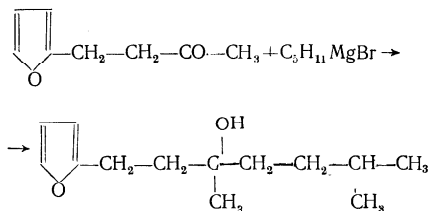
В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 4 г стружек магния и 50 мл абсолютного эфира. Затем из капельной воронки по каплям при перемешивании прибавляют

раствор 18 г бромистого этила в 20 мл абсолютного эфира. После прибавления всего раствора галонидного алкила реакционную смесь нагревают в течение получаса на водяной бане. Затем к охлажденному до комнатной температуры эфирному раствору гриньяровского реактива из капельной воронки прибавляют раствор 22 г фурилбутанона в 25 мл абсолютного эфира. По окончании прибавления кетона реакционную смесь нагревают 1 час на водяной бане. Затем содержимое колбы выливают в холодный насыщенный раствор хлористого аммония. Эфирный слой отделяют, водный слой 2 раза экстрагируют эфиром, объединенные эфирные вытяжки сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. к. 81—83° при 2 мм. Выход 72%.

Свойства

1-(α -фурил)-3- метилпентанол-3 представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с приятным запахом, постепенно при хранении приобретает желтоватую окраску. n_D^{20} 1,4787, d_4^{20} 0,9942. Растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде.

1-(α - ФУРИЛ) -3,6-ДИМЕТИЛГЕПТАНОЛ-3



Получение (3, 4)

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 9,23 г стружек магния, заливают их абсолютным эфиром и из капельной воронки прикапывают раствор 57,4 г изоамилбромид в абсолютном эфире. После прибавления всего изоамилбромида реакционную смесь нагревают до кипения на водяной бане в течение 1 часа и после охлаждения до комнатной температуры к полученному гриньяровскому реагенту из капельной воронки по каплям прибавляют раствор 50 г 1-(α - фурил) - бутанона-3 в равном объеме абсолютного эфира, с такой скоростью, чтобы наблюдалось спокойное и равномерное кипение эфира. По окончании прибавления кетона реакционную смесь нагревают в течение 30 минут на водяной бане до кипения и оставляют на несколько часов в покое, после чего в колбу, охлаждаемую снаружи льдом, порциями прибавляют насыщенный раствор хлористого аммония и кусочки льда до полного разложения магниевого алкоголята. Эфирный слой отделяют, а из водного несколько раз производят экстракцию эфиром. Объединенный эфирный экстракт сушат прокаленным сульфатом натрия. Растворитель отгоняют на водяной бане, а остаток подвергают перегонке под уменьшенным давлением из колбы с елочным дефлегматором длиной 20—25 см. Собирают фракцию с т. кип. 130—132° при 7 мм. Выход 1-(α - фурил) -3,6- диметилгептанола-3 составляет 75—80% теоретического.

Свойства

1-(α -фурил)-3,6-диметилгептанол-3 — бесцветная маслянистая жидкость с т. кип. $130 - 132^\circ$ при 7 мм, d_4^{20} 0,9575, n_D^{20} 1,4730. Иногда после перегонки появляется заметная флюоресценция желто-зеленого цвета в проходящем и буро-вишневого — в отраженном свете, которая в дальнейшем исчезает. При длительном хранении приобретает желтоватую окраску. Растворим в обычных органических растворителях.

Примечание: Описанным способом из 1-(α -фурил)-бутанона-3 и различных гриньяровских реагентов могут быть получены и другие третичные фурановые спирты (3,4), в том числе:

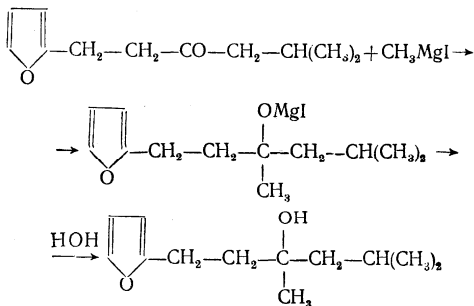
1. Из н. бутилмагнийбромида и 1-(α -фурил)-бутанона-3 — 1-(α -фурил)-3-метилгептанол-3. Выход 60 — 70% от теоретического, бесцветная маслянистая жидкость приятного запаха с т. кип. $114 - 116^\circ$ при 3,5 мм, d_4^{20} 0,9683, n_D^{20} 1,4746.

2. Из н. пропилмагнийхлорида и 1-(α -фурил)-бутанона-3 — 1-(α -фурил)-3-метилгексанол-3. Выход 86 — 88% теоретического, бесцветная жидкость с т. кип. $113 - 114^\circ$ при 8 мм, d_4^{20} 0,9793, n_D^{20} 1,4756.

1-(α -ФУРИЛ)-3,5-ДИМЕТИЛГЕКСАНОЛ-3

$C_{12}H_{20}O_2$

М. в. 196,28



Получение (4)

В трехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, мешалкой с ругутным затвором, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, готовят обычным образом (примеч. 1) магнийодметил из 1,7 г магния, 10 г иодистого метила в абсолютном эфире. Затем к гриньяровскому реактиву медленно, при перемешивании по каплям прибавляют раствор 11,2 г 1-(α -фурил)-5-метилгексанона-3 в 20 мл абсолютного эфира. После прибавления кетона реакционную смесь нагревают около получаса на водяной бане и оставляют при комнатной температуре на несколько часов. Затем алкоголят разлагают насыщенным раствором хлористого аммония, отделяют эфирный слой, а водный дважды экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные вытяжки сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с т. к. $115 - 117^\circ$ при 5 мм. Выход 9,3 — 9,5 г (76 — 77% теоретического).

Свойства

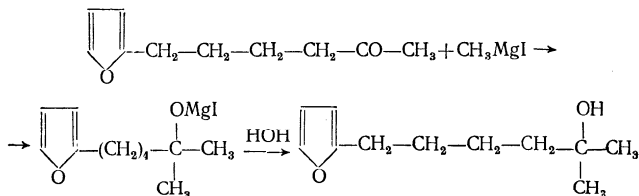
Густая бесцветная жидкость, хорошо растворимая в обычных органических растворителях, нерастворимая в воде, n_D^{20} 1,4705, d_4^{20} 0,9649

Примечания: 1. См. выше получение 1-(α -фурил)-3-метилбутанола-3.
2. Синтез 1-(α -фурил)-3,5-диметилгексанола-3, исходя из 1-(α -фурил)-бутанола-3 и магнийбромизобутила, не удастся вследствие побочных реакций.

3-(α -ФУРИЛ)-5-МЕТИЛГЕКСАНОЛ-5

$C_{11}H_{18}O_2$

М. в. 182, 25



Получение (3, 4)

К полученному как указано ранее (примеч. 1) из 3,3 г магния и 19 г иодистого метила в абсолютном эфире метилмагниийодиду при размешивании по каплям прибавляют раствор 20 г 1-(α -фурил)-гексанона-5 в 30 мл абсолютного эфира. По окончании прибавления кетона реакционную смесь нагревают в течение получаса на водяной бане и оставляют на несколько часов при комнатной температуре. Затем алкоголь разлагают насыщенным раствором хлористого аммония, отделяют эфирный слой, а водный дважды экстрагируют эфиром. Соединенный эфирный экстракт сушат прокаленным сульфатом натрия, эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с т. кип. 96—98° при 2,5 мм (примечание 2). Выход 14 г (64% теоретического).

Свойства

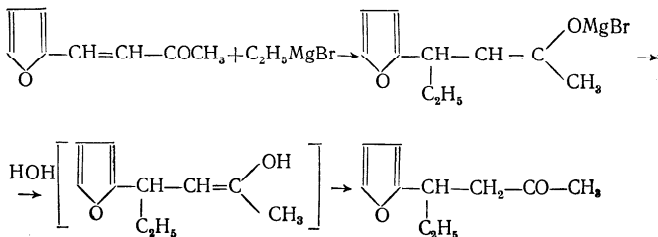
Бесцветная жидкость, хорошо растворимая в эфире, спирте, бензоле, нерастворимая в воде. n_D^{20} 1,4731, d_4^{20} 0,9774.

Примечание: 1. См. выше синтез 1-(α -фурил)-3-метилбутанола-3.
2. В случае необходимости продукт перегоняют повторно.

3-(α -ФУРИЛ)-ГЕКСАНОН-5

$C_{16}H_{14}O_2$

М. в. 166,21



Получение (5, 6)

В литровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и термометром, помещают 24 г магния в виде стружек и 130 мл абсолютного эфира и из капельной воронки при постоянном перемешивании реакционной смеси приливают раствор 120 г бромистого этила в 120 мл абсолютного эфира с такой скоростью, чтобы наблюдалось слабое кипение реакционной смеси. По окончании реакции колбу охлаждают смесью льда и соли и к реакционной смеси постепенно в течение 4-х часов при энергичном перемешивании приливают из капельной воронки раствор 80 г фурфурилиденацетона в 150 мл абсолютного эфира. По окончании прибавления кетона реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 2-х часов, после чего переносят в колбу, содержащую 500 г толченого льда. Эфирный слой декантируют, а образовавшуюся гидроокись магния разлагают ледяной уксусной кислотой, снова декантируют эфирный слой, а водный экстрагируют 150 мл эфира, встряхивая три раза с порциями эфира по 50 мл. Объединенные эфирные вытяжки промывают насыщенным раствором соды до нейтральной реакции, затем 300 мл воды и сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию 108—110° при 20 мм. Выход 62 г (63,4% от теоретического, считая на фурфурилиденацетон).

Свойства

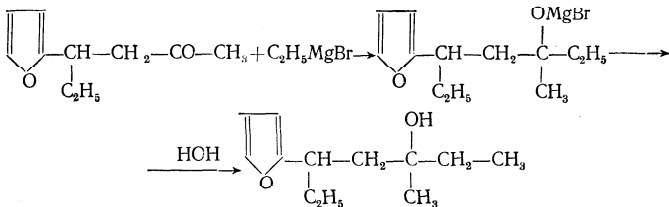
3 - (α-фурил) - гексанон-5 представляет собой слегка желтоватую малоподвижную жидкость с приятным запахом. Т. кип. 108—110° при 20 мм, n_D^{20} 1,4669, d_4^{20} 0,9879. Хорошо растворим в обычных органических растворителях, в воде нерастворим. Семикарбазон плавится при 112°.

Примечание. Этим методом может быть получен также 3 - (α-фурил) - 2 - метилгексанон - 5 из фурфурилиденацетона и магнийбромизопропила (5,6).

3 (- α - ФУРИЛ) - 5 - МЕТИЛГЕПТАНОЛ - 5.



М. в. 196,28



Получение (6).

В трехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, ртутным затвором с мешалкой и обратным холодильником, обычным образом (примечание 1) готовят гриньяровский реактив из 12 г магниевой стружки и 52 г бромистого этила в 150 мл абсолютного эфира. Затем к охлажденному ледяной водой до 5° раствору этилмагнийбромида медленно при энергичном перемешивании прибавляют по каплям из капельной воронки раствор 67 г 3-(α-фурил)-гексано-5 в 70 мл абсолютного

эфира. Температура реакционной смеси не должна быть выше 5—10°, что регулируется скоростью прикапывания раствора кетона. После прибавления всего кетона реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 30 минут, охлаждают до комнатной температуры и несколькими порциями выливают в колбу с 300 г толченого льда. Эфирный слой декантируют, разлагают гидроокись магния ледяной уксусной кислотой. Образовавшийся при этом эфирный слой снова декантируют, а водный экстрагируют эфиром, встряхивая его 3—4 раза с порциями эфира по 30—40 мл. Объединенные эфирные вытяжки промывают насыщенным раствором соды до нейтральной реакции и 2 раза водой (по 200 мл), после чего сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию 99—100°/7 мм. Выход 61 г (77% теоретического).

СВОЙСТВА

3-(α -фурил)-5- метилгептанол -5— слегка желтоватая густая жидкость, темнеющая на воздухе. Т. кип. 99—100°/7 мм, n_D^{20} 1,4754, d_4^{20} 0,9659; хорошо растворим в эфире, бензоле, спирте. В воде нерасворим.

Примечание. См. предыдущий синтез.

ЛИТЕРАТУРА

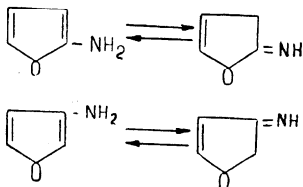
1. Ф. Рунге. Магнийорганические соединения, ОНТИ, 1937.
2. Ю. К. Юрьев, Практические работы по орг. химии, выпуск 1, МГУ, 1957
3. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, Научный Ежегодник СГУ за 1954 г, стр. 497 (1955)
4. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, А. Л. Пешехонова, В. П. Решетов, ЖОХ, 27, 1369 (1957)
5. N. Maxim, Bull. Soc. Chim. Fr. (4), 49, 887, (1931)
6. А. А. Пономарев, В. А. Седавкина, Ученые зап. СГУ 71, 143 (1959)
7. E. Voedtker, Jour. Pharm. Chim. (8), 6, 193 (1927)
8. N. Maxim, Bull. Soc. Chim. Fr. 12, 24 (1930)
9. N. Maxim, J. Angelesco, Bull. Soc. Chim. Fr. (4), 51, 1365 (1932)
10. А. А. Арсеньюк, ЖОХ, 26, 766 (1956)
11. А. А. Арсеньюк, ЖОХ, 22, 2229 (1952)
12. В. Ф. Кучеров, ЖОХ, 20, 1885 (1950)
13. А. А. Пономарев, В. А. Седавкина, ЖОХ (в печати).
14. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, И. А. Маркушина, К. Сапунар ЖОХ, 27, 110 (1957); ДАН СССР, 93, 297 (1953)
15. H. Gilman, Calloway, J. Am. Chem. Soc., 55, 4197 (1933)
16. J. Kasiwagi, Bull Chem. Soc. Japan, 2, 310 (1927)

6. СИНТЕЗЫ ФУРАНОВЫХ АМИНОВ И АЗОМЕТИНОВ

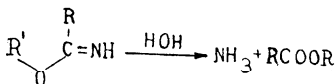
В фурановом ряду, так же, как и в ароматическом, различают амины, содержащие азот в непосредственной связи с атомами углерода цикла или в боковой цепи.

Если продолжить аналогию фурановых соединений с бензолными, то простейшие фурановые амины первого типа, α - и β -фуриламины, следует сопоставить с анилином. Однако по своим свойствам и по методам получения подобные вещества мало напоминают ароматические амины. Особая лабильность фуриламинов, благодаря чему в течение длительного времени всевозможные попытки получения их в свободном виде оканчива-

лись неудачей, как оказалось, связана со способностью этих соединений существовать в таутомерной иминоформе.

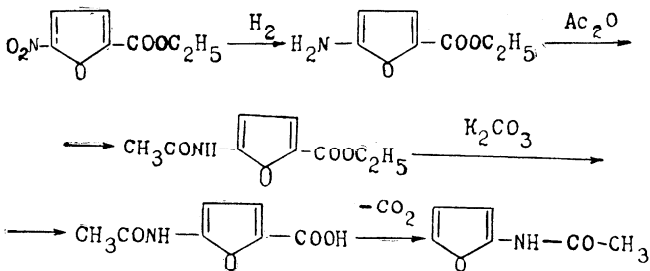


Последняя легко гидролитически разлагается как в присутствии кислот, так и щелочей с выделением аммиака, что напоминает поведение в подобных условиях имидо-эфиров, а не ароматических аминов:



Поэтому до последних лет были известны только фуриламины со стабилизирующими заместителями при ядре (карбалкоксил, нитрогруппа) или при азоте (ацил, карбалкоксил).

Наиболее простой путь получения такого рода производных α -фурил-аминов был в свое время предложен Марки (1,2). Он состоит в восстановлении этилового эфира 5-нитропирролисовой кислоты с помощью амальгамы алюминия до этилового эфира 5-аминопирролисовой кислоты, которая далее уксусным ангидридом ацетируется до этилового эфира N-ацетиламинопирролисовой кислоты. Действие на последний 5-проц. раствора K_2CO_3 при нагревании приводит к образованию свободной ацетиламинопирролисовой кислоты; декарбоксилируясь, она превращается в N-2-фурилацетамид.

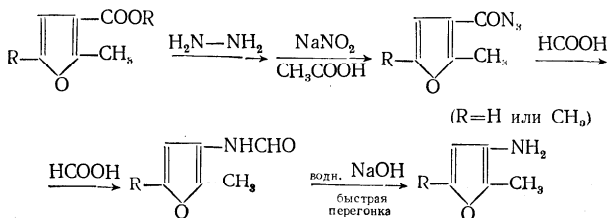


Следует отметить, что попытка омыления этилового эфира 5-аминопирролисовой кислоты в целях получения таким образом свободной кислоты окончилась полным разложением вещества, также как, впрочем, и омыление N-2-фурилацетамида.

Впоследствии было предложено каталитическое восстановление эфира 5-нитропирослизевой кислоты в присутствии Pt (3), а затем способ, позволяющий в одну операцию получить этиловый эфир N — ацетиламинопирослизевой кислоты посредством каталитического гидрирования эфира нитропирослизевой кислоты в среде уксусного ангидрида (4).

До настоящего времени сами α - и β -фуриламины в свободном виде неизвестны, хотя получена серия их N — ацилпроизводных и фурилкарбаминных эфиров. Однако некоторые гомологи β -фуриламина, а именно 2-метил-3-фуриламин и 2,5-диметил-3-фуриламин, были синтезированы тремя различными способами, в которых был предусмотрен минимальный контакт с водными гидролитическими агентами. Так, эти амины образуются при сухой перегонке с твердым едким натром соответствующих 3-этилкарбаматов или симметричной β -дифурилмочевины (5,6).

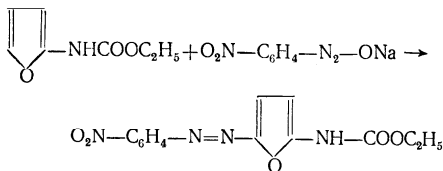
Наиболее удачным оказался способ, последовательные стадии которого представлены на нижеследующей схеме:



Последняя операция — быстрый щелочной гидролиз формамидного производного, осуществленный в специальных условиях, дает возможность получить свободные амины с почти 80% выходом (6).

Оба амина оказались бесцветными, как вода, жидкостями с запахом, напоминающим пиперидин или дибутиламин, при соприкосновении с воздухом быстро окрашиваются. Дают сильную карбиламиновую реакцию. Способны бензоилироваться, конденсироваться с бензальдегидом.

Характерная для ароматических аминов способность к диазотированию и азосочетанию, в известной мере, наблюдается и у фуриламинов и их производных, особенно β -серии. Так например, 4-амино-5-ацетиламино-2-фуранкарбоновую кислоту, 3-амино-2-метилфуран и 3-амино-2,5-диметилфуран оказалось возможным диазотировать и купелировать с β -нафтолом (6). Купелирование аминов с диазониевыми солями не описано, но эта реакция протекает с этил-2-фурилкарбаматом и N-2-фурил-ацетамидом; первый сочетается с п-нитробензолдиазотатом (7), образуя желтый краситель, а второй — с диазопроизводными 5-амино-2-тиофен-этилкарбоксилата и 4-амино-1-этилнафтаата (8).



В то же время, диазопроизводные β -фуриламинов не реагируют нормальным образом в опытах замещения диазогруппы водородом и цианогруппой. Реакция Гаттермана с медью и HBr не дает бромпроизводных.

Наконец, можно упомянуть, что в связи с синтезом оксифуранового аналога биотина — был получен 3,4-диаминофуран, в виде диуретана, посредством взаимодействия диазида фуран-3,4-дикарбоновой кислоты со спиртом (9).

Для синтеза фурановых соединений, содержащих аминогруппу в боковой цепи, пригодно большинство общих методов получения аминов, в том числе: избирательное восстановление и гидрирование различного рода азотистых производных (оксимов, нитрилов, азометинов и т. д.), восстановительное аминирование фурановых альдегидов и кетонов, синтезы с помощью галоидопроизводных и аммиака или аминов, а также реакции Лейкарта и Манниха.

подавляющее большинство подобных синтезов касается получения фурфуриламина и производных от него вторичных и третичных аминов с жирными, ароматическими и гетероциклическими радикалами при азоте. В значительно меньшей мере изучены амины, у которых аминогруппа в боковой цепи расположена далее от цикла.

При некаталитическом восстановлении фурановых веществ, обладающих в боковой цепи азотсодержащей группировкой указанного выше типа, фурановый цикл не затрагивается. Так например, восстановление оксима фурфуrolа в фурфуриламин может быть достигнуто с помощью самых разнообразных средств, начиная от амальгам натрия (10), аммония (11) и алюминия (12), натрия в спирте (13) и кончая действием цинковой пыли в уксусной кислоте и литийалюминий-гидрида (14). С помощью амальгамы натрия можно восстановить оксимы и других альдегидов, например, фурфилуксусного. α -Цианофуран восстановлен цинковой пылью в серной кислоте (15).

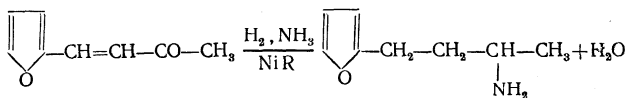
В подходящих условиях при каталитическом гидрировании оксимы фурановых альдегидов и кетонов также образуют соответствующие фурановые амины. В частности, фурфуральдоксим дает фурфуриламин в присутствии палладиевого (16) или никелевого катализаторов. В более жестких условиях образуются тетрагидрофурановые амины (17). Оксимы 1-(α -фурил)-пропано-2, 1-(α -фурил)-бутано-2 и 1-(α -фурил)-пентано-2 были превращены в соответствующие первичные фурановые амины гидрированием в присутствии никеля Ренея при комнатной температуре (18). При гидрировании цианофурана в присутствии никеля Ренея в качестве главного продукта образуется фурфуриламин (19) и т. д.

Большой препаративный интерес представляет метод восстановительного аминирования фурановых альдегидов и кетонов. Этот простой и удобный способ позволяет в одну операцию получать первичные фурановые амины из альдегидов и кетонов каталитическим гидрированием их под давлением в присутствии аммиака и никеля Ренея. Таким путем фурфурол, например, превращается в фурфуриламин (20). Изучение условий осуществления этой реакции позволило установить, что решающее влияние на выход различных продуктов реакции оказывает отношение карбонильного соединения и аммиака. При восстановительном аминировании фурфуrolа первичный амин является главным продуктом (79% выхода), если молярное отношение аммиак: фурфурол не менее 1 : 1. Соотношение 0,5 эквив. NH_3 на 1 эквивалент фурфуrolа приводит к образованию 65,5% дифурфуриламина и 12,2% фурфуриламина (19). Хорошие результаты были достигнуты также при аминировании 2,5-фурилдипропионового альдегида и 2,5-бис-(3-оксобутил) фурана (21).

Наибольшее значение, пожалуй, здесь имели работы, показавшие, что непредельные кетоны, т. е. весьма доступные вещества фуранового ряда, при каталитическом гидрировании в присутствии аммиака превращаются непосредственно в соответствующие фурановые амины.

Фурфурилиденацетон, фурфурилиденметилэтилкетон, фурфурилидена цетофенон, а также и дифурфурилиденциклогексанон над никелевым

катализатором дают вполне удовлетворительные выходы аминов (22).



Было установлено, что присутствие аммиака не влияет на гидрогенизацию двойных алифатических связей и карбонильной группы, но в то же время препятствует гидрогенизации фуранового цикла.

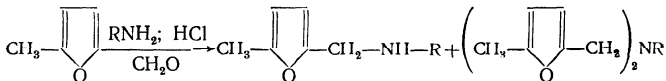
В последующих работах (23) эти выводы не только нашли подтверждение, но было также показано, что восстановительное аминирование может быть с успехом применено к более непредельным фурановым кетонам с сопряженной системой двойных связей. 1-(α -фурил)-гексадиен-1,3-он-5, например, с хорошим выходом образует 1-(α -фурил)-5-аминогексан при гидрогенизации в присутствии аммиака над никелем Ренея.

Судя по имеющимся в литературе немногочисленным сообщениям, вместо аммиака в подобных синтезах могут применяться первичные и вторичные амины. Так например, известно, что фурфурол и пиперидин образуют при этом с 90-проц. выходом N-фурфурилпиперидин (24), 2,5-бис-(3-оксобутил)-фуран и метиламин — с 85-проц. выходом 2,5-бис-(3-метиламинобутил)-фуран (21).

Кроме того, вторичные амины могут быть приготовлены с хорошими выходами при гидрировании над никелевыми катализаторами азометинов, полученных конденсацией фурфурола, 5-метилфурфурола, 5-бром и 5-хлорфурфурола, а также фурилакroleина с первичными алифатическими и ароматическими аминами (24,25, 26, 27, 28). В этих целях с успехом может использоваться и меднохромовый катализатор (28).

Как препаративный метод, реакция Лейкарта относительно мало применялась для синтеза фурановых аминов. В случае фурфурола, диэтиламина и муравьиной кислоты был получен фурфуриaldiэтиламин с выходом до 82% (29). Хорошие результаты получаются с фурфуролом при использовании диметилформамида, метилформамида, морфолина и муравьиной кислоты, форманилида и других (30). 5-Метил-2-ацетилфуран с форманилидом или углекислым аммонием и муравьиной кислотой образуют соответствующие вторичные амины с выходом около 50% (29).

Аминоалкилирование (реакция Манниха) также не нашло еще широкого применения в фурановом ряду. Тем более интересно отметить, что 2-метилфуран вступает в эту реакцию с формальдегидом и солями первичных аминов в присутствии кислот, образуя соответствующие вторичные амины (26, 31)



С фураном подобная реакция не удастся.

Ряд фурановых кетонов, в частности ацетилфуран и фурфурилиденацетон, вступают в эту реакцию с формальдегидом и солянокислым диметиламином, диэтиламином, диэтанол амином, дипропиламином, дибутиламином и пиперидином, образуя соответствующие фурилалкиламинокетоны (32, 33). Выходы, по-видимому, не высокие.

Наконец, следует отметить, что некоторые фурановые амины были приготовлены посредством взаимодействия фурфурилбромида с аммиаком или аминами, а также действием галоидных алкилов на вторичные фурил-

алкиламины. Легко вступают в реакцию с различными аминами 5-хлор (или бром) метильные производные эфиров пироксизовой кислоты (34).

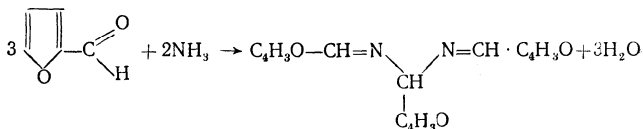
Фуриалкиламины — как правило, жидкости с характерным аминным запахом, дают кристаллические гидрохлориды, пикраты; с уксусным ангидридом легко образуются N-ацетилпроизводные. Многие первичные амины были обычным путем превращены в соли четвертичных аммониевых оснований.

Ряд фурановых аминов и их производных обладают фармакологической активностью и в связи с этим нашли практическое применение (см. часть 3).

ГИДРОФУРАМИД



М. в. 268,26



Получение (39)

Смесь 5 г фурфурола с 5-кратным объемом водного (25-проц.) аммиака (15 мл) оставляют стоять на несколько дней, часто взбалтывая медленно кристаллизующую смесь. Продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход почти количественный.

Свойства

Гидрофурамид (фурфурамид) — бесцветные иглы (из этилового спирта) с т. пл. 117°. Нерастворим в холодной воде; растворим в спирте, эфире и многих других органических растворителях. В кипящей воде или в водных кислотах частично разлагается на компоненты и осмоляется.

ФУРФУРИЛИДЕНАМИНОЭТАНОЛ



М. в. 139,15



Получение (28)

85 г (0,9 моля) свежеперегнанного фурфурола (т. кип. 158—160°) помещают в трехгорлую круглодонную колбу емкостью 0,5, снабженную механической мешалкой с масляным затвором и капельной воронкой. Через трубку, погруженную в колбу до половины ее глубины, в течение всего опыта пропускают слабый ток азота из газометра (примечание 1). Затем при энергичном перемешивании прикапывают в течение 5 часов 54,9 г (0,9 моля) моноэтаноламина (т. кип. 169—170°, n_D^{20} 1,4534). Реакционная смесь, имеющая в начале реакции желтый цвет, к концу ее приобретает вишнево-коричневую окраску. После прибавления всего моноэтаноламина содержимое колбы нагревают на водяной бане в течение полчаса при температуре 60—70°.

По окончании реакции сначала отгоняют воду при слегка уменьшенном давлении (примечание 2), остаток перегоняют в вакууме, пропуская через капилляр колбы Кляйзена ток азота (примечание 1). Отбирают фракцию с т. кип. 123—125° при 6 мм, которую в случае необходимости перегоняют повторно.

Выход 72—80% теоретического.

Свойства

Свежеперегнанный фурфурилиденаминоэтанол представляет собой светло-коричневую жидкость с типичным запахом амина, быстро густеющую и темнеющую на воздухе. Хорошо растворяется в воде и спирте. Т. кип. 124° при 6 мм, n_D^{20} 1,5560, d_4^{20} 1,152.

Примечания: 1. При проведении реакции в отсутствии азота, т. е. при доступе воздуха, снижается выход фурфурилиденаминоэтанола и последний получается менее чистым.

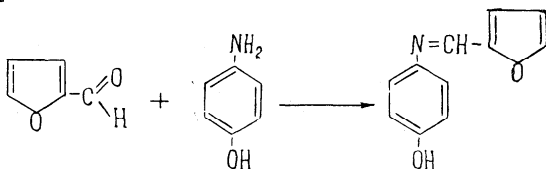
При перегонке в вакууме в токе азота повышается выход и продукт получается более чистым.

2. Пользуются насосом Комовского или водоструйным насосом и нагревание ведут с помощью водяной бани.

ФУРФУРИЛДЕН - п - АМИНОФЕНОЛ

$C_{11}H_9O_2N$

М. в. 187,19



Получение (35)

В толстостенную склянку емкостью 150—200 мл вносят 20 г сульфата п-аминофенола в растворе 20—30 мл воды, подкисляют 2—5 мл уксусной кислоты и при тщательном встряхивании в склянку приливают 10,5 мл свежеперегнанного фурфурола, суспензированного в 20 мл воды. Реакцию ведут при комнатной температуре. По прибавлении фурфурола реакционная жидкость окрашивается в красный цвет. Ее нейтрализуют 0,5 н-раствором соляной кислоты. При этом выпадают красивые желтые кристаллы, которые отсасывают, промывают на фильтре водой и сушат на воздухе. Выход 21,5 г, что составляет 90% теоретического.

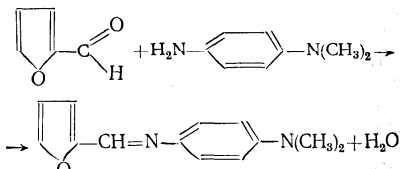
Свойства

Сухие кристаллы фурфурилиден-п-аминофенола плавятся при 175,5—176°.

ФУРФУРАЛЬ-п-АМИНОДИМЕТИЛАНИЛИН

$C_{11}H_{14}ON_2$

М. в. 176,23



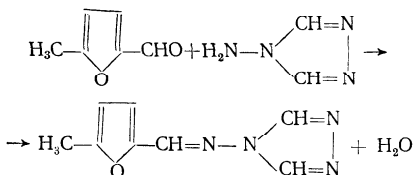
Получение (36)

Смешивают молекулярные количества свежеприготовленных п-аминодиметиланилина и фурфурола. Сначала получается прозрачный раствор, который при нагревании быстро застывает в желтую массу. Ее измельчают и растворяют в эфире. При испарении эфира медленно выделяются красивые золотисто-желтые призмы с темп. пл. 100—101°. Вещество это легко растворяется в спирте, эфире и бензоле. При нагревании с разбавленной минеральной кислотой разлагается на свои компоненты.

1-(5-МЕТИЛФУРФУРИЛИДЕНАМИНО)-1, 3, 4-ТРИАЗОЛ.



М. в. 176,17



Получение (37)

К раствору 1 г 1-амино-1, 3, 4-триазола в 10 мл спирта добавляют эквимолекулярное количество (1, 3 г) свежеперегнанного 5-метилфурфуrolа (примечание 1) и 0,5 мл 5-проц. раствора едкого натра. Через 5 минут выпадает обильный кристаллический осадок желтого цвета, который отсасывают на стеклянном фильтре, промывают спиртом и сушат на воздухе или в эксикаторе (над прокаленным хлористым кальцием). Выход 2,08 г, т. е. 99,5% теоретического. Вещество перекристаллизовывают из воды или спирта.

Свойства

1-(5-метилфурфурилиденамино)-1, 3, 4-триазол представляет собой короткие прямоугольные пластинки желтого цвета, с т. плавл. 182—182,5° (с разложением).

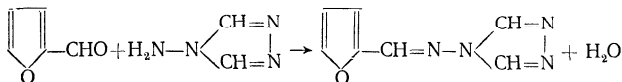
Кристаллы легко растворяются в горячей воде, горячем спирте; хуже— в холодной воде, нерастворимы в бензоле и эфире.

Примечание. При употреблении свежеперегнанного метилфурфуrolа образуется весьма чистый продукт конденсации с т. пл. 182 — 182,5°, который не нуждается в перекристаллизации.

1-(ФУРФУРИЛИДЕНАМИНО)-1, 3, 4-ТРИАЗОЛ



М. в. 162,15



Получение (37)

К раствору 19 г фурфурола (примеч. 1) в 20 мл спирта добавляют раствор 16,6 г 1-амино-1, 3, 4-триазола в 20 мл спирта и прибавляют по каплям 2 мл 10-проц. раствора NaOH. Через 3—5 минут раствор разогревается до 50—55° и начинают выпадать мелкие белые иглы. Кристаллы отсасывают, промывают спиртом, сушат. Кристаллы имеют темп. пл. 202—204°C. Выход 32 г или около 100% теоретического.

Свойства

1-Фурфурилиденамино-1, 3, 4-триазол после перекристаллизации из H₂O — короткие прямоугольные пластинки, слегка желтоватые с темпер. пл. 207—208° (с разложением — примеч. 2) Вещество легко растворяется в горячей воде, хуже — в холодной воде, в горячем спирте, плохо в холодном спирте, хлороформе, бензоле, эфире.

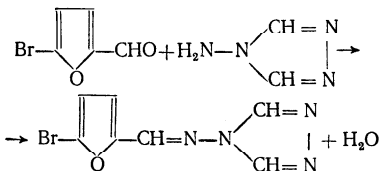
Примечания: 1. В реакцию был взят фурфурол, перегнанный под вакуумом (т. кип. 78, 5 — 79°/35 мм). Фурфурол, очищенный перегонкой при атмосферном давлении, дает несколько более низкий выход.

2. 1-(фурфурилиденамино)-1, 3, 4-триазол был получен ранее конденсацией фурфурола с 1-амино-1, 3, 4-триазолом в присутствии пиперидина (38) в виде светло-коричневых пластинок с т. пл. 207°. При длительном стоянии на свету темнеет.

1-(5-БРОМФУРФУРИЛИДЕНАМИНО)-1, 3, 4-ТРИАЗОЛ.

C₇H₅ON₄Br

М. в. 241,05



Получение (37)

В 20 мл этилового спирта при взбалтывании растворяют 1 г 1-амино-1, 3, 4-триазола и эквимолекулярное количество 5-бромфурфузола (2,68 г). В прозрачный раствор по каплям добавляют 0,5 мл 5-проц. раствора NaOH (примечание 1). Выпадают мелкие, слегка кремового цвета иглы. Их отфильтровывают на стеклянной воронке, промывают спиртом, сушат на воздухе.

Выход 2,75 г или 96,25% теоретического. Т. пл. неочищенного продукта 182—184°. Перекристаллизацию ведут из 50-проц. раствора спирта.

Свойства

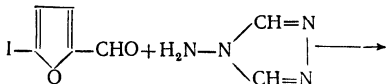
1-(5-бромфурфурилиденамино)-1,3, 4- триазол — длинные белые иглы с т. пл. 189,5—190° (с разложением). Имеют слабый специфический запах. Кристаллы хорошо растворимы в горячем спирте, хуже в горячей воде, плохо в хлороформе, бензоле, холодной воде.

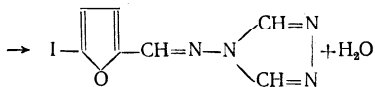
Примечание. Кристаллы начинают выпадать сейчас же в том месте, куда упала капля щелочного раствора. Иногда при проведении конденсации с теми же количествами реагентов затрачивалось менее 1 мл 5-процентного раствора щелочи.

1-(5-ИОДФУРФУРИЛИДЕНАМИНО)-1, 3, 4-ТРИАЗОЛ

C₇H₅ON₄I

М. в. 288,06





Получение (37)

В 25 мл этилового спирта растворяют при встряхивании 1 г 1-амино-триазола-1, 3, 4, 2,64 г 5-иодфурфуrolа и добавляют по каплям 0,5 мл 5-проц. раствора щелочи. Выпадает обильный осадок мелких кристаллов. Их отсасывают, промывают спиртом и сушат на воздухе или в эксикаторе над прокаленным CaCl_2 . Выход 3,2 г или 99,8% теоретического. Перекристаллизацию ведут из 50-проц. раствора спирта и сушат в вакуум-эксикаторе.

Свойства

1-(5-иодфурфурилиденамино)-1,3,4-триазол — слегка желтоватые иглы со слабым запахом иодоформа, т. пл. 192—193,5° (с разложением). Хорошо растворяется в горячем спирте, диоксане, ледяной уксусной кислоте; плохо — в горячей воде, хлороформе, бензоле.

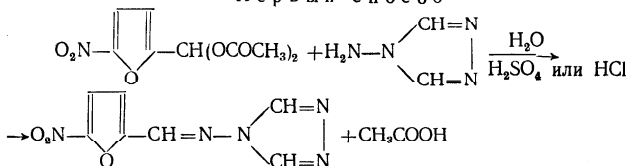
1-(5-НИТРОФУРФУРИЛИДЕНАМИНО)-1, 3, 4-ТРИАЗОЛ

(Фуразонал)



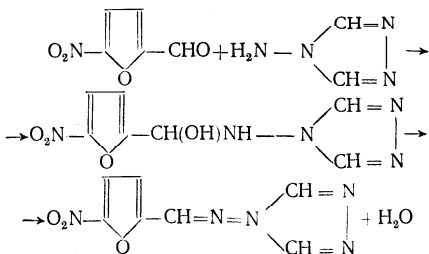
М. в. 207,15

Получение (37) Первый способ



В 0,5 л круглодонную колбу с обратным холодильником загружают 121,58 г диацетата нитрофурфуrolа (0,5 моля), 42,04 г 1-амино-1, 3, 4-триазола (0,5 моля), 250 мл этилового или метилового спирта и рассчитанное количество 30%-го раствора соляной или серной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане. Через 20—30 минут из прозрачного красно-коричневого раствора начинают выпадать блестящие кристаллы фуразонала. После 1,5-часового нагревания образуется обильный кристаллический осадок, который после охлаждения реакционной смеси отсасывают на воронке Бюхнера. Кристаллы промывают водой и спиртом (3—5 раз). Фуразонал перекристаллизовывают из горячей воды.

Второй способ



К раствору 70,54 г (0,5 моля) нитрофурфурола в 100 мл спирта, при помешивании, добавляют эквивалентное количество (42,04 г) 1-амино-1, 3, 4- триазола в 75 мл спирта. Через 3—5 минут раствор самопроизвольно разогревается до 35—40° и выпадают слегка желтоватые кристаллы, являющиеся гидратной формой фуразонала. По окончании реакции кристаллы отделяют и промывают спиртом.

Выход 110,5 г (т. е. 98,15% от теоретического).

Температура плавления 138—140°.

Вещество легко растворяется в горячем спирте, горячей воде; плохо растворяется в бензоле, хлороформе, эфире.

После перекристаллизации гидратной формы из горячего 30%-го раствора уксусной кислоты получают с количественным выходом 1-(5-нитрофурфурилиденамино)-1,2,4-триазол (фуразонал).

Свойства

Зеленовато-желтые кристаллы, в форме игл, без запаха, горьковатого вкуса. Температура плавления 222—223° (с разложением) — определение в капилляре. Температура плав. 231—232° (с разложением) — определение на шарике термометра по методу чл.-корр. АН СССР, проф. А. П. Терентьева.

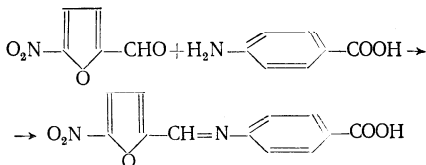
Растворим при комнатной температуре в ацетоне (1:250), в ледяной уксусной кислоте (1:20), этиленгликоле (1:300); при нагревании (60—70°) растворяется в этиловом спирте (1:600), бензоле (1:5000), хлороформе (1:1500) и 0,85%-ном растворе хлористого натрия (1:750). По охлаждении фуразонал из подобных растворов не выпадает.

В воде фуразонал растворим в отношении 1:800. Растворение в воде ускоряется при употреблении теплой (60—70°) воды. Для быстрого приготовления водных растворов указанной концентрации рекомендуется вести растворение фуразонала в теплой воде (60—70°), а затем предоставить полученному раствору принять комнатную температуру. Препарат не изменяется при длительном (около часа) кипячении его водных растворов.

5-НИТРОФУРФУРИЛИДЕН-п-АМИНОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА

$C_{12}H_8N_2O_5$

М. в. 260,2



Получение (4)

На водяной бане до начала кристаллизации нагревают раствор 0,7 г (0,05 моля) нитрофурфурола и 0,7 г (0,05 моля) парааминобензойной кислоты в 8—10 мл абсолютного спирта. При стоянии реакционной смеси образуется обильный осадок ярко-оранжевых кристаллов в виде блестящих чешуек. Вещество перекристаллизовывают из спирта. Выход 1,1 г (83—84% теоретического).

Свойства

Под микроскопом — тонкие листочки неправильных треугольных, иногда ромбических очертаний с плеохризмом от бледно-желтого до ярко-желтого. Разлагается не плавясь при температуре около 180°.

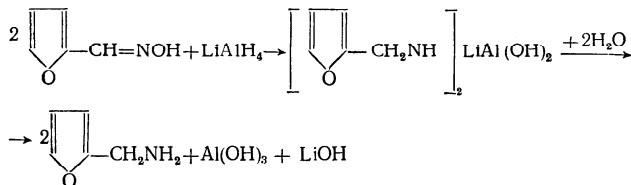
Вещество слабо растворимо в холодной воде, лучше — в горячей, хорошо растворимо в горячем спирте и бензоле.

Примечание. Пользуясь этой методикой, могут быть также получены азометины нитрофурфуrolа с м— и о — аминобензойными кислотами (4).

ФУРФУРИЛАМИН,

C_6H_7ON

М. в. 97,11



Получение (14)

В литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 8,4 г (0,22 моля) алюмогидрида лития в 480 мл эфира.

Пустив в ход мешалку, в течение 2—2,5 часов приливают раствор 22,2 г (0,2 моля) оксима фурфуrolа в 100 мл сухого эфира, после чего оставляют реакционную смесь на ночь. На следующий день, при охлаждении колбы холодной водой, по каплям осторожно приливают к смеси 40 мл воды (примечание 1). Эфирный раствор отфильтровывают и промывают осадок тремя порциями эфира по 100 мл каждая. Соединенные фильтраты высушивают безводным углекислым калием, отгоняют растворитель (примечание 2) и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 83°/85 мм.

Выход 12,6—13,2 г или 64,8—67,9% теоретического количества.

Свойства

Фурфуриламин — бесцветная жидкость, растворимая в обычных органических растворителях и в воде; d_4^{20} 1,0505; n_D^{20} 1,4906 т. кип. 141—142°/680 мм.

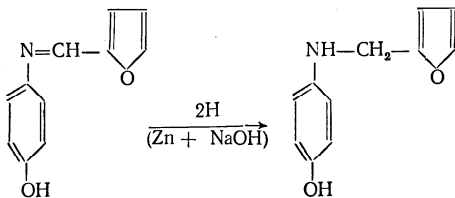
Примечания: 1. Разложение избытка алюмогидрида лития следует производить очень осторожно, регулируя приливание воды так, чтобы эфир равномерно кипел.

2. При отгонке эфира пары его уносят заметные количества фурфуриламина; поэтому отгонку растворителя следует производить с дефлегматором.

ФУРФУРИЛ-п-АМИНОФЕНОЛ

$C_{11}H_{11}O_2N$

М. в. 189,2



Получение (35)

В круглодонную колбу емкостью 0,5 литра, снабженную механической мешалкой, вносят 10 г фурфурилен-п-аминофенола, растворенного в 100 мл 20-проц. раствора NaOH и 10 г цинковой пыли. Реакционную смесь перемешивают в колбе при комнатной температуре в течение 5 часов. К концу реакции цвет смеси из желтовато-зеленого переходит в светло-серый. После этого прекращают перемешивание. Реакционная смесь расслаивается, и отстоявшуюся жидкость декантируют от цинковой пыли.

Остаток цинковой пыли отсасывают на воронке, фильтрат присоединяют к декантированной жидкости и нейтрализуют уксусной кислотой. При этом выпадает обильный осадок светло-желтого цвета, который отсасывают на воронке, промывают на фильтре водой и высушивают на воздухе.

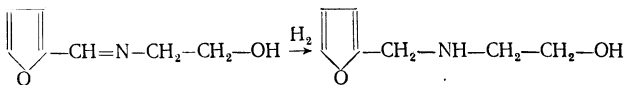
Выход 8—9 г, что составляет 85—90% теоретического.

Полученный таким путем фурфурил-п-аминофенол плавится при 105—106,5°.

ФУРФУРИЛАМИНОЭТАНОЛ

$C_7H_{11}O_2N$

М. в. 141,16



Получение (28)

76,6 г свежеперегнанного фурфуриленаминоэтанола, 100 мл диоксана и 7 г меднохромового катализатора (примечание 1) помещают в стальной вращающийся автоклав емкостью 0,5 л. Начальное давление водорода 90 атм. Гидрирование ведут при 110—120°. Реакция заканчивается через 2—3 часа, по поглощению около 1 моля водорода на 1 моль вещества (примечание 2). По охлаждении автоклава катализатор извлекают из автоклава, отфильтровывают катализатор, диоксан отгоняют на водяной бане при слегка уменьшенном давлении, а остаток перегоняют в вакууме.

Отбирают фракцию с т. кип. 99—100° при 2 мм; выход 68—70% теоретического.

Свойства

Фурфуриламиноэтанол — светло-желтая подвижная жидкость, слегка темнеющая при длительном хранении. Хорошо растворяется в воде, спирте, эфире, уксусном ангидриде. Т. кип. 99—100° при 2 мм, n_D^{20} 1,5028, d_4^{20} 1,109.

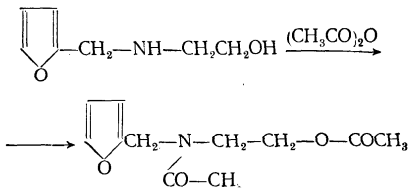
Примечания: 1. Меднохромовый катализатор готовят по способу Адкинса (см. раздел 4).

2. Гидрирование останавливается по поглощении указанного количества водорода, что легко поддается расчету по спаду давления в автоклаве.

АЦЕТАТ N-АЦЕТОФУРФУРИЛАМИНОЭТАНОЛА

$C_{11}H_{16}O_4N$

М. в. 225,24



Получение (28)

55 г свежеперегнанного фурфуриламиноэтанола и 209 г уксусного ангидрида помещают в колбу Кьельдаля, емкостью 0,5 литра и нагревают с обратным холодильником в течение 4 часов на парафиновой бане при температуре 165—170°.

После окончания реакции непрореагировавший уксусный ангидрид и образовавшуюся уксусную кислоту отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Отбирают фракцию с тем. кип. 152—153° при 2 мм. Выход 80—83% теоретического.

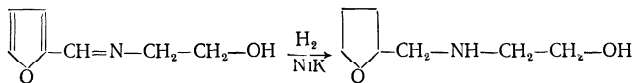
Свойства

Ацетат N — ацетофурфуриламиноэтанола — желтоватая жидкость с своеобразным запахом. Хорошо растворяется в воде, спирте, уксусном ангидриде, бензоле. Т. кип. 152,5—153° при 2 мм, n_D^{20} 1,4918; d_4^{20} 1,158.

ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛАМИНОЭТАНОЛ

$C_7H_{12}O_2N$

М. вес 145,19



Получение (28)

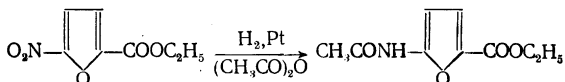
В автоклав емкостью 250 мл загружают 45,0 г свежеперегнанного фурфуриленаминоэтанола, 80 мл диоксана и 7 г катализатора — никеля на кизельгуре. Начальное давление водорода 140—150 атм, температура 130—135°.

После поглощения рассчитанного количества водорода (около 23 литров) гидрирование заканчивается. Катализат выгружают из автоклава и отфильтровывают от катализатора. На водяной бане при уменьшенном давлении отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме при 5 мм, собирая фракцию с т. кип. 114—115°.

Выход 35—36 г или 76—77% теоретического.

Свойства

Тетрагидрофурфуриламиноэтанол — бесцветная, довольно густая жидкость, слегка желтеющая при хранении. Растворяется в спирте, эфире диоксана, бензоле: n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,0565.



Получение (4).

В качающуюся грушевидную колбу для гидрирования помещают раствор 6 г этилового эфира нитропирозлизовой кислоты в 36 мл уксусного ангидрида и 0,12 г Pt катализатора. Через 3 часа от начала гидрирования в колбе начинает образовываться серый кристаллический осадок. После поглощения около 3000 мл водорода гидрирование заканчивается. Кристаллический осадок отсасывают на воронке Бюхнера. Выход сырого продукта — 4,3 г (67% теоретического), т. пл. 173,5—174°.

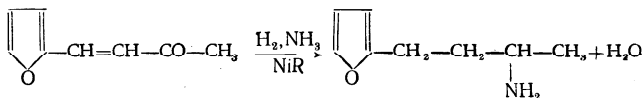
Свойства

После перекристаллизации из уксусно-этилового эфира — мелкие белые кристаллы с температурой плавления 173,5—174°.

1-(α -ФУРИЛ)-3-АМИНОБУТАН

$C_8H_{13}ON$

М. в. 139,19



Получение (22, 23)

Во вращающийся автоклав емкостью 250 мл помещают 40 г свежеперегнанного фурфурилиденацетона, 90 мл насыщенного аммиаком метилового спирта (примечание 1) и 5 г никеля Ренэя. Затем в автоклав подают водород под давлением 100—120 атм. и проводят реакцию при 80—100° до прекращения поглощения водорода, на что требуется 3—4 часа.

Гидроенизат под тягой освобождают от катализатора фильтрованием, метиловый спирт отгоняют на водяной бане в атмосфере азота при несколько уменьшенном давлении (примечание 2). Остаток разбавляют эфиром и сушат в течение одного часа плавленными едким кали. Эфир отгоняют на водяной бане в токе азота, а остаток перегоняют в вакууме, пропуская через капилляр в перегонной колбе азот. Отбирают фракцию с т. кип. 84—86° при 18 мм. Выход 34—35 г (85—86% теоретического).

Свойства

Бесцветная, прозрачная, подвижная жидкость с характерным аминным запахом. Т. кип. 85° при 18 мм, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 0,9640. В воде нерастворим, растворим в эфире, метиловом и этиловом спирте, диоксане и бензоле.

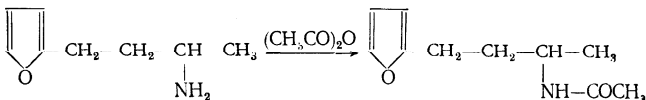
Примечания. 1. Для получения такого раствора помещают в склянку Дрекселя метиловый спирт и пропускают медленный ток аммиака из баллона.

2. Можно пользоваться водоструйным насосом или насосом Комовского. При перегонке удаляется также избыточный аммиак (тяга).

1-(α -ФУРИЛ) -3-АЦЕТАМИДОБУТАН

$C_{10}H_{15}O_2N$

Мол. вес 181.2



Получение (23)

В круглодонную колбу емкостью 250 мл с обратным холодильником помещают 83 г 1-(α -фурил) -3-аминобутана и через верх холодильника при охлаждении колбы водой со льдом постепенно приливают 100 г уксусного ангидрида (полуторакратный избыток). Затем смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 часов. Раствор приобретает коричневую окраску. По окончании реакции содержимое колбы выливают в стакан емкостью 750 мл, содержащий 15-проц. раствор соды (200 мл), а затем в стакан постепенно добавляют сухую соду до прекращения выделения CO_2 . Всплывшее на поверхность масло закристалливается. Кристаллы отделяют на воронке Бюхнера, промывают два раза водой и растворяют в эфире. Эфирный слой отделяют от водного в делительной воронке и сушат прокаленным сернистым натрием. Эфир отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют в вакууме при 2,5 мм, отбирая фракцию с температурой кипения 129—131°.

Выход 104—105 г или 94% теоретического.

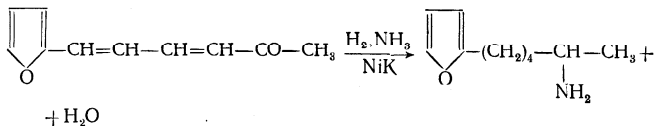
Свойства

Прозрачная вязкая жидкость с температурой кипения 178—179° при 18 мм; 129—131° при 2,5 мм, быстро кристаллизующаяся. Т. пл. 53—55°. Растворим в спирте, диоксане; в воде нерастворим.

1-(α -ФУРИЛ) -5-АМИНОГЕКСАН

$C_{10}H_{17}ON$

М. в. 167,24



Получение (23)

Во вращающийся автоклав емкостью 0,6 литра загружают 90 г свежеперегнанного 1-(α -фурил)гексадиен-1,3-он-5, 170 г метилового спирта, насыщенного аммиаком, и 10 г никеля Ренея. После предваритель-

ной «промывки» водородом в автоклав подают водород под давлением 120 атмосфер. Реакцию проводят при 100° до прекращения поглощения водорода, на что требуется 4—5 часов. Гидрогенизат под тягой освобождают от катализатора фильтрованием, отгоняют в атмосфере азота метиловый спирт и избыток аммиака на водяной бане при несколько уменьшенном давлении. Остаток разбавляют эфиром и сушат прокаленным едким кали. Эфирный слой декантируют и эфир отгоняют на водяной бане, пропуская через систему слабый ток азота. Остаток перегоняют в вакууме, также пропуская через капилляр в перегонной колбе азот. Отбирают фракцию с т. кип. 115—116° при 17 мм. Выход 77—78 г или 83—84% теоретического.

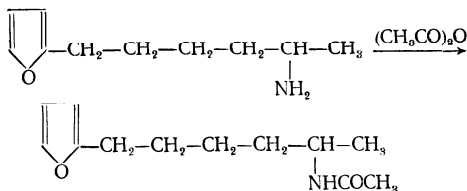
Свойства

Бесцветная жидкость с характерным аминным запахом. Т. кип. 101—102°/10 мм, n_D^{20} 1,4745, d_4^{20} 0,9400. Нерастворим в воде, растворим в метиловом и этиловом спирте, эфире, бензоле, диоксане.

1-(α -ФУРИЛ)-5-АЦЕТАМИДОГЕКСАН

$C_{12}H_{19}O_2$

Мол. вес 209,29



Получение (23)

В круглодонную колбу емкостью 30 мл с обратным холодильником, охлаждаемую водой со льдом, помещают 4,9 г 1-(α -фурил)-5-аминогексана и через верх холодильника постепенно приливают 2,77 г уксусного ангидрида. Через некоторое время в колбе образуются кристаллы. Последние дважды перекристаллизовывают из воды; выделяют 3,9 г 1-(α -фурил)-5-ацетамидогексана.

Выход 64—65% теоретического.

Свойства

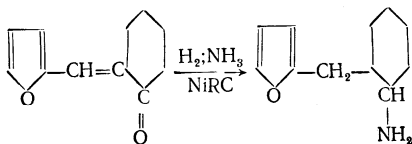
Игольчатые кристаллы с очень слабым запахом. Температура плавления 73—74°. Растворим в горячей воде, эфире, бензоле, метаноле, этаноле, диоксане.

В н и м а н и е! Пыль от кристаллов и пары раствора вызывают раздражение слизистой оболочки горла и носа.

1-(α -ФУРФУРИЛ)-2-АМИНОЦИКЛОГЕКСАН

$C_{11}H_{17}ON$

Мол. вес 179,25



Получение (23)

В автоклав емкостью 250 мл загружают 45 г свежеперегнанного монофурфуриленциклогексана, 115 г метилового спирта, насыщенного аммиаком, и 3 г никеля Ренея. После промывки автоклава водородом в него подают водород под давлением 120 атм.

Реакцию проводят при 100° до прекращения поглощения водорода, на что требуется 4—5 часов.

Катализатор отфильтровывают под тягой. Метиловый спирт и избыток аммиака отгоняют на водяной бане при уменьшенном давлении в атмосфере азота.

Остаток разбавляют эфиром и сушат прокаленным едким кали. Эфирный слой отфильтровывают. Эфир отгоняют на водяной бане, пропуская через систему слабый ток азота.

Остаток перегоняют в вакууме в токе азота, отбирая фракцию 120—122° при 10 мм.

Выход 30,7 (68—70% теоретического).

Свойства

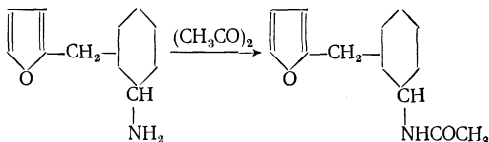
Бесцветная жидкость с характерным аминным запахом. Т. кип. 120—122°/10 мм; n_D^{20} 1,5078; d_4^{20} 1,0207

Нерастворим в воде, растворим в метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле, диоксане.

1-(α -ФУРФУРИЛ)-2-АЦЕТАМИДОЦИКЛОГЕКСАН

$C_{13}H_{16}O_2N$

Мол. вес 221,29



Получение (23)

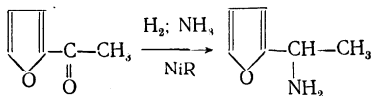
В круглодонную колбу емкостью 50 мл с обратным холодильником помещают 10 г 1-(α -фурфурил)-2-аминоциклогексана и 1,5 г плавленого ацетата натрия. Через верх холодильника приливают 5,5 г уксусного ангидрида при охлаждении колбы водой со льдом. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 2 часа. Раствор приобретает коричневую окраску. По окончании реакции в колбу приливают насыщенный раствор соды 50 мл до прекращения выделения CO_2 . Всплывшее масло отделяют в делительной воронке, промывают дважды водой и растворяют в эфире. Жидкий слой экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки соединяют, сушат прокаленным сульфатом магния. Эфир отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с температурой 172—174°/3 мм.

Выход 10,35 (83—84% теоретического).

Свойства

Прозрачная, очень вязкая жидкость, быстро кристаллизуется.

Температура кипения 172—174°/3 мм, т. пл. 90—92°. В воде нерастворим, хорошо растворяется в спирте, диоксане и других органических растворителях.



Получение (23)

Во вращающийся автоклав емкостью 250 мл загружают 40 г свеже-перегнанного ацетилфурана, 90 г метилового спирта, насыщенного аммиаком, и 4 г никеля Ренея. Автоклав дважды промывают водородом, а затем подают водород под давлением 120 атм.

Гидрирование проводят при 100° до прекращения поглощения водорода, на что требуется 4—5 часов.

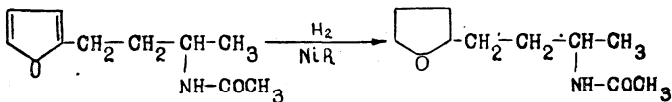
Гидрогенизат освобождают от катализатора фильтрованием под тягой. Отгоняют в атмосфере азота метиловый спирт и избыток аммиака на водяной бане при несколько уменьшенном давлении.

Остаток разбавляют эфиром и сушат плавленным едким кали. Эфирный слой фильтруют; эфир отгоняют на водяной бане, пропуская через систему слабый ток азота. Остаток перегоняют в вакууме, также пропуская через капилляр в перегонной колбе азот. Отбирают фракцию с температурой кипения 53—55° при 18 мм.

Выход 29,8 г (74% теоретического).

Свойства

Бесцветная жидкость с характерным аминным запахом. Т. кип. 53—55°/18 мм; n_D^{20} 1,4725; d_4^{20} 0,9937. Нерастворим в воде, растворим в метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле, диоксане.

1-(α -ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)-3-АЦЕТАМИДОБУТАН

Получение (23)

Во вращающийся автоклав емкостью 150 мл загружают 22 г 1-(α -фурил)-3-ацетамидобутана, 46 мл диоксана и 2 г никеля Ренея. Начальное давление водорода 110 атм., температура 80°. Гидрирование заканчивается через три часа, по поглощению рассчитанного для насыщения двух двойных связей количества водорода (около 6 литров). Гидрогенизат отфильтровывают от катализатора и отгоняют диоксан. Остаток перегоняют в вакууме при 10 мм, отбирая фракцию с температурой кипения 181—182°. Выход 16—17 г (72—74% теоретического).

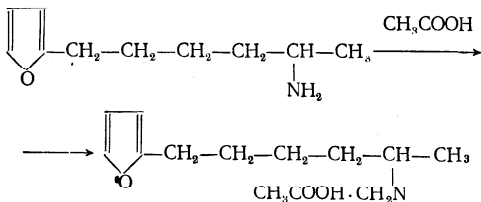
Свойства

Бесцветная вязкая жидкость со слабым запахом. n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 1,0086. Растворим в спирте, диоксане, эфире, воде.

УКСУСНОКИСЛАЯ СОЛЬ 1-(α -ФУРИЛ)-5-АМИНОГЕКСАНА

$C_{12}H_{21}O_3N$

Мол. вес 227,308



Получение (23)

В круглодонную колбу емкостью 30 мл с обратным холодильником, охлаждаемую водой со льдом, помещают 5,4 г 1-(α -фурил)-5-аминогексана и через верх холодильника приливают небольшими порциями 2 г ледяной уксусной кислоты. Сразу выпадают белые кристаллы соли. Колбу помещают на несколько часов в холодильник для полного выделения кристаллов.

Кристаллы извлекают из колбы и возгоняют в вакууме при 2 мм остаточного давления из саблевидной колбы при нагревании на водяной бане.

Выход 4,9 г — 67—68% теоретического.

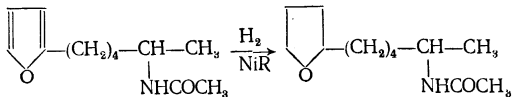
Свойства

Белые кристаллы с температурой плавления 80—81°. При прибавлении 10-проц. раствора едкого натра при комнатной температуре соль разлагается с выделением свободного амина, растворима в воде, этиловом спирте, метиловом спирте, хлороформе.

1-(α -ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)-5-АЦЕТАМИДОГЕКСАН

$C_{12}H_{23}NO_2$

Мол. вес 213,31



Получение (23)

Во вращающийся автоклав емкостью 250 мл загружают 22,5 г 1-(α -фурил)-5-ацетамидогексана, 70 мл диоксана, 3 г никеля Ренея. Начальное давление водорода 115 атм., температура 140°.

Гидрирование заканчивают по поглощению рассчитанного для насыщения двух двойных связей количества водорода (4,8 л). Гидрогенизат отфильтровывают от катализатора и отгоняют растворитель на водяной бане при несколько уменьшенном давлении. Остаток перегоняют в вакууме при 4 мм, отбирая фракцию с т. к. 185—187°.

Выход 13,6 г (59,7% теоретического).

Свойства

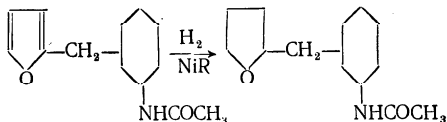
Бесцветная, прозрачная, вязкая жидкость, кристаллизирующаяся при стоянии, т. пл. 39,5—42°.

Растворим в холодной воде, эфире, бензоле, хлороформе, метаноле, этаноле, диоксане.

1-(α -ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛ)-2-АЦЕТАМИДОЦИКЛОГЕКСАН

$C_{13}H_{24}NO_2$

Мол. вес 225,32



Получение (23)

Во вращающийся автоклав емкостью 250 мл загружают 24,6 г — 1-(α -фурфурил)-2-ацетамидоциклогексана, 60 мл диоксана, 3 г никеля Ренея. Начальное давление водорода 80 атм., температура 160°. Гидрирование заканчивают по поглощению рассчитанного для насыщения двух двойных связей количества водорода (5 л). Гидрогенизат отфильтровывают от катализатора, отгоняют диоксан на водяной бане при несколько уменьшенном давлении. Остаток перегоняют в вакууме при 3,5 мм, отбирая фракцию с т. к. 171—172°.

Выход 14,5 г (57,9% теоретического).

Свойства

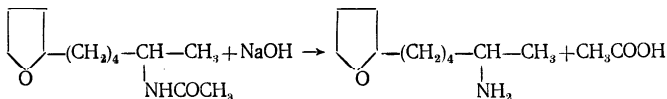
Бесцветная, прозрачная вязкая жидкость. При комнатной температуре кристаллизуется в легкоплавкую стекловидную массу.

Растворим в эфире, хлороформе, метаноле, этаноле, бензоле, диоксане. В воде нерастворим.

1-(α -ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)-5-АМИНОГЕКСАН

$C_{10}H_{21}NO$

Мол. вес 171,28



Получение (23)

В пробирочный автоклав емкостью 50 мл помещают 7 г 1-(α -тетрагидрофурил)-5-ацетамидогексана и раствор 3,3 г едкого натра в 28 мл метилового спирта (2,5-кратный избыток щелочи).

Автоклав нагревают в течение 10 часов на солевой бане при температуре 240°. По охлаждении автоклав разгружают, отгоняют спирт и из остатка экстрагируют амин эфиром. При этом выпадает осадок щелочи и уксуснокислого натрия, который отделяют от экстракта фильтрованием на шоттовском фильтре № 4 и промывают 2—3 раза эфиром.

Соединенные эфирные вытяжки сушат прокаленным сернокислым магнием. Эфир отгоняют на водяной бане. Остаток перегоняют под вакуумом 3 мм, отбирая фракцию с т. к. 82—84°.

Выход 3 г (54% теоретического).

Свойства

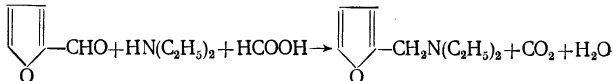
Прозрачная, бесцветная жидкость с характерным запахом амина.
 n_D^{20} 1,4585; d_4^{20} 0,9134

Растворим в эфире, метаноле, этаноле, диоксане, бензоле. В воде нерастворим.

ФУРФУРИЛДИЭТИЛАМИН

$C_9H_{15}NO$

М. в. 153,22



Получение (40)

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 750 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 108 г (2 моля) 85-проц. муравьиной кислоты и к ней, при перемешивании и охлаждении ледяной водой, в течение 2,5—3 часов, прибавляют 146 г (2 моля) диэтиламина (примечание 1). Затем обратный холодильник заменяют нисходящим и отгоняют от реакционной смеси жидкость, перегоняющуюся до 135°. Содержимому колбы дают охладиться до комнатной температуры, снова присоединяют обратный холодильник и через капельную воронку добавляют 38,4 г (0,4 моля) свежеперегнанного фурфуrolа с т. кип. 159—161° (680 мм.).

Реакционную смесь при перемешивании нагревают в течение 4—6 часов на масляной бане, температуру которой поддерживают в пределах 165—170°; при этой температуре имеет место равномерное кипение. После прекращения нагревания дают смеси охладиться до комнатной температуры и приливают к ней 400 мл воды. Жидкость сливают в 1,5-литровую круглодонную колбу, при охлаждении водой и помешивании небольшими порциями прибавляют 100 г твердого едкого натра (примечание 2) и затем производят перегонку реакционной смеси с водяным паром. После отгонки не менее одного литра жидкости (примечание 3) перегонку прекращают, и отгон сильно подщелачивают растворением в нем едкого натра (около 100—120 г NaOH) до полного расслоения. Верхний слой продукта реакции отделяют, а водный — трижды экстрагируют эфиром, порциями по 100—150 мл каждая. Основной продукт и эфирные вытяжки, соединенные вместе, высушивают едким натром. Эфир отгоняют и остаток перегоняют при атмосферном давлении; вначале собирают продукт, перегоняющийся в интервале 164—172°/680 мм, а затем разгоняют вторично, собирая вещество, кипящее при 166—169°/680 мм.

Выход фурфурилдиэтиламина 37,5—40,0 г или 61,2—65,2% теоретического количества, считая на взятое в реакцию количество фурфуrolа.

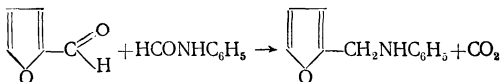
Свойства

Фурфурилдиэтиламин — светло-желтая жидкость, хорошо растворимая в обычных органических растворителях; d_4^{20} 0,9308, n_D^{20} 1,4630. При стоянии вещество темнеет.

Примечания: 1. Прибавление диэтиламина вызывает энергичную реакцию; поэтому вначале следует прибавлять диэтиламин медленно. В дальнейшем скорость прибавления может быть значительно увеличена.

2. При прибавлении указанного количества едкого натра происходит полное расслоение реакционной смеси.

3. Фурфурилдиэтиламин полностью отгоняется с указанным количеством дистиллата.



Получение (29)

В колбу, снабженную капельной воронкой и термометром, доходящим до дна колбы, помещают 30 г (0,25 моля) форманилида. Через капельную воронку медленно прибавляют 4,8 г (0,05 моля) фурфурола. Смесь, окрасившуюся в малиновый цвет, нагревают на масляной бане в течение 6 часов при 160—170°. При нагревании отгоняется вода и небольшое количество фурфурола, возвращаемого затем обратно в реакционную смесь. Затем смесь охлаждают и разлагают кипячением с 40-проц. щелочью в течение 10—15 минут. Образовавшийся при этом темный маслянистый слой отделяют, а щелочной раствор экстрагируют несколькими порциями эфира. Соединенные эфирные вытяжки и черное масло сушат поташем и после отгонки эфира перегоняют в вакууме. Сначала отгоняется непрореагировавший анилин — 17 г при температуре 67° (8 мм), а затем α-фурфурилфениламин при 143—146°/8 мм.

Выход 7 г (80,8% теоретического).

Свойства

Фурфурилфениламин — жидкость с т. кип. 146—148°/10 мм. n_D^{20} 1,5838. Гидрохлорид имеет т. пл. 149—150° (с разложением).

Примечание: Этим методом могут быть получены различные амины фуранового ряда (29): из фурфурола — фурфуриламин, дифурфурилэтиламин, диметил- и диэтилфурфуриламин, фурфурил-п-толиламин; из 2-метил-ацетилфурана — 2-метил-5-(5-амино)-этилфуран и 2-метил-5-(5-анилино)-этилфуран.

5-МЕТИЛФУРФУРИЛДИМЕТИЛАМИН



Получение (26, 41)

В 1-литровую круглодонную колбу, охлаждаемую в бане со льдом, наливают 200 мл ледяной уксусной кислоты и медленно прибавляют 151 мл (54 г, 1,2 моля диметиламина,) 40-проц. водного раствора диметиламина, а затем 90 мл (36 г, 1,2 моля формальдегида,) 37-проц. водного раствора формальдегида (формалина). Колбу вынимают из охлаждающей бани и соединяют с обратным холодильником, через который в один прием загружают 82 г (90 мл, 1 моль) 2-метилфурана. После осторожного взбалтывания содержимого колбы может самопроизвольно начаться экзотермическая реакция; в противном случае колбу нагревают на паровой бане, пока не начнется реакция, причем в дальнейшем она протекает без применения внешнего обогрева. Когда реакция прекратится, реакционную смесь нагревают на водяной бане еще 20 мин., охлаждают и немедленно выливают в холодный раствор 250 г едкого натра в 800 мл воды.

Реакционную смесь перегоняют с водяным паром до тех пор, пока дистиллат не станет лишь слабо щелочным (примечание 1). Затем к нему прибавляют едкий натр в количестве 10 г на каждые 100 мл дистиллата. Сильно щелочной раствор охлаждают и экстрагируют двумя порциями эфира по 300 мл. Соединенные эфирные вытяжки сушат над 25 г твердого едкого кали (примечание 2), декантируют и упаривают. Остаток перегоняют в вакууме; выход 5-метилфурфурилдиметиламина с т. кип. 62—63° (13 мм) составляет 96—106 г (69—76% теоретич.).

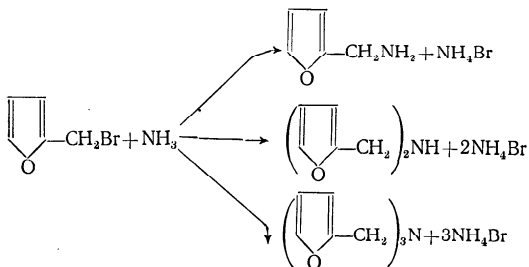
Свойства

Жидкость с т. кип. 161—164°, n_D^{25} 1,4616—1,4620; d_4^{25} 0,921. Пикрат—т. кип. 116—116,5°.

Примечания: 1. При перегонке с водяным паром собирают 2—3 л дистиллата.

2. Если появляется значительный водный слой, амин следует слить и снова высушить над свежей порцией гранулированного едкого кали.

ФУРФУРИЛАМИНЫ (МОНО-, ДИ- И ТРИ- α -ФУРФУРИЛАМИНЫ)



Получение (42)

Эфирный раствор α -фурфурилбромид (примечание), приготовленный из 80 г фурфурилового спирта и 80 г PBr_3 , прибавляют небольшими порциями при охлаждении к 1 л абсолютного спирта, насыщенного при 0° аммиаком (100—110 г NH_3). Смесь оставляют стоять на холоду на несколько дней, затем спирт и избыток NH_3 выпаривают под уменьшенным давлением. Остаток, содержащий смесь аминов, обрабатывают разбавленным раствором NaOH на холоду, экстрагируют эфиром, экстракт высушивают и подвергают фракционированной перегонке. Сначала при обычном давлении отгоняют α -фурфуриламин при 144—146°. При дальнейшей перегонке в вакууме отгоняют смесь ди- и трифурфуриламинов. Дистиллат от вакуум-перегонки растворяют в абсолютном эфире и пропусканием HCl выделяют хлористоводородные соли аминов, которые отфильтровывают и промывают эфиром. Выход 15 г.

Для выделения свободных аминов соли их растворяют в воде, прибавляют разбавленный раствор едкого натра и на холоду экстрагируют. Эфирный экстракт сушат, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме.

Ди- α -фурфуриламин перегоняют в пределах 102—103° при 1 мм, три- α -фурфуриламин 136—138° при 1 мм.

Свойства

Фурфуриламины — бесцветные маслянистые жидкости с аммиачным запахом, желтеющие при стоянии.

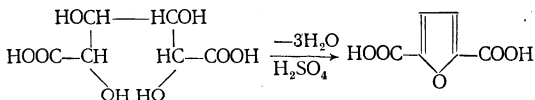
5. Blomquist, Stevenson, J. Am. Chem. Soc., 56, 146 (1934)
6. Stevenson, Johnson, J. Am. Chem. Soc., 59, 2525 (1937)
7. C. Hurd, Priestley, J. Am. Chem. Soc., 69, 859 (1947)
8. Dann, Chem. Ber., 82, 72 (1949)
9. Hofman, Bridgwater, J. Am. Chem. Soc., 67, 738 (1945)
10. H. Goldschmidt, Ber., 20, 728 (1887)
11. S. Takaki, Veda, C. A., 32, 5376 (1938)
12. Chas-Sseng, Chi Chang, Sc. Repts. Nat. Univ. Peking, 1, 19 (1936); C.A. 31, 95 (1937)
13. H. Gilman, Hevlett, Iowa State. J. Sci., 4, 27 (1929)
14. А. Л. Мнджоян, Синтезы гетероциклич. соед. 2, 67, Ереван, 1957
15. G. Ciamician, M. Dennstedt, Ber. 14, 1058, 1947 (1881)
16. Н. В. Вильямс, ДАН СССР, серия А., 523 (1930)
17. Ам. пат. 2. 338 655; C. A. 38, 3672 (1944)
18. Hass, Susic, Heider, J. Org. Chem., 15, 8 (1950)
19. W. Robinson, H. Snyder, Organic Syntheses, 23, 68, New-York (1943)
20. W. Huber, J. Am. Chem. Soc., 66, 876 (1944)
21. J. Webb, Borchardt, J. Am. Chem. Soc., 73, 752 (1951)
22. Z. Zafiriadis, P. Mastagli, Compt. Rend., 236, 295 (1953)
23. А. А. Пономарев и соотр. ДАН СССР, 131 № 6 (1960).
24. H. Adkins, C. Winans, ам. пат. 2, 175, 585; C. A. 34, 779 (1940)
25. R. Lutz, J. Org. Chem., 12, 760 (1947)
26. Etzel, Peckman, J. Am. Chem. Soc., 72, 1209 (1950)
27. K. Hayes, Gever, Orcutt, J. Am. Chem. Soc., 72, 1205 (1950)
28. А. А. Пономарев, В. Плетнева, Л. Барская, В. А. Седавакина, ЖОХ, 24, 718 (1954)
29. А. П. Терентьев, В. С. Фаермарк, Вестник МГУ, 9, 61 (1949)
30. Реакции и методы исследований орг. соединений, 3, 278, ГНТХИ (1954)
31. Holdren, Nixon, J. Am. Chem. Soc., 68, 1198 (1946)
32. G. Levvy, H. Nisbet, J. Chem. Soc. 1053 (1938)
33. H. Nisbet, Gray, J. Chem. Soc., 839 (1933)
34. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. М. Григорян, ДАН Арм ССР, 17, 165, 1953 Синтезы гетероциклич. соед. 1. 28, Ереван, 1956
35. В. И. Исагулянц, Г. М. Егорова, Химия нефти, ГТТИ, 1040.
36. И. Губен, Методы орг. химии, т. 4, кн. 1, 729, ГХИ, 1949
37. А. А. Пономарев, М. Д. Липанова, Ученые зап. СГУ, 71, 151, (1959 г.)
38. Runemann, Merriman, J. Chem. Soc. London, 87, 1768 (1905)
39. G. Fownes, Ann., 54, 55 (1844), Schiff, Ber., 10, 1188 (1877)
40. E. Weilmünster, C. Jordan, J. Am. Ch. Soc., 67, 415 (1945); Синтезы гетероциклических соединений, 2, 74, Ереван, (1957)
41. Синтезы органических препаратов, 7, 43, «Инстр. лит.», (1956)
42. Zanetti, Beckman, J. Am. Chem. Soc. 50, 2031 (1928)
43. Zanetti, J. Am. Ch. Soc., 49, 1065 (1927)

7. СИНТЕЗЫ И РЕАКЦИИ ФУРАНОВЫХ КИСЛОТ

Способы получения некоторых кислот фуранового ряда были рассмотрены ранее в различных разделах книги. Так например, синтезы фурилакриловой кислоты и ее эфира посредством конденсации фурфурола с уксуснокислым натрием по Перкину, с этиловым эфиром уксусной кислоты, с малоновой кислотой, а также получение диэтилового эфира фурфурилиден-малоновой кислоты приводятся в разделе 2, посвященном конденсации фурановых альдегидов и кетонов. Там же во вводной части указаны другие случаи конденсации подобного типа. В том же разделе содержится синтез пиррослизевой кислоты из фурфурола по реакции Каннишаро. В разделе 3, «Реакции замещения», можно найти синтез галоидо-, нитро- и т. д. замещенных в ядре производных пиррослизевой кислоты.

Перечисленные методы являются наиболее употребительными в препаративной практике. Вместе с тем известны некоторые специальные приемы для синтеза ряда менее доступных кислот, в частности ди- и поликарбоновых. Например, наиболее удобным способом получения фуран-2,3-дикарбоновой кислоты является окисление 2-метилфуран-3-карбоновой кислоты. Селективное декарбоксилирование последней (или фуран-

2,4-дикарбоновой кислоты) приводит к образованию фуран-3-карбоновой кислоты (1, 2). Фуран-2,4-дикарбоновая кислота может быть получена из метилового эфира кумалиновой кислоты (2), а фуран-2,5-дикарбоновая или дегидрослизевая кислота легко получается дегидратацией слизевой кислоты (3).



Фуран-3,4-дикарбоновая кислота может быть успешно синтезирована при разложении аддукта диэтилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты и фурана (4).

Известны способы получения три- и тетракарбоновых кислот (5,6), а также эфиров фуроилюксусной кислоты конденсацией этилового эфира пирослизевой кислоты с эфирами уксусной кислоты (7) и др.

Что касается химических свойств карбоновых кислот фуранового ряда, то те из них, которые содержат карбоксильную группу непосредственно при цикле, являются наиболее прочными производными фурана, т. к. цикл последнего в весьма большой степени стабилизируется карбоксильной или карбалкоксильной группой. Поэтому все общие способы получения производных применимы к подобным кислотам. Так например, получение сложных эфиров пирослизевой кислоты может осуществляться без осмоления в присутствии серной кислоты, получение хлорангидрида — действием PCl_5 на кислоту, хлор- и бромметилирование протекает с хорошими выходами при действии HCl или HBr и формальдегида и др. Кислоты способны декарбоксилироваться, причем легкость этой реакции зависит от положения карбоксильной группы. Так, пирослизевая кислота легче теряет CO_2 , чем β -фуранкарбоновая. В то же время, если 2,3-дикарбоновая кислота также легко отщепляет в виде CO_2 α -карбоксильную группу при нагревании, то у 2,4-дикарбоновой кислоты для этого же требуется нагревание с медью и хинолином.

Ниже приводятся примеры получения производных пирослизевой и некоторых иных кислот, в том числе и декарбоксилирование пирослизевой кислоты с образованием фурана.

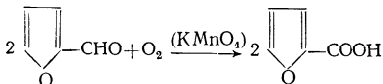
ПИРОСЛИЗЕВАЯ КИСЛОТА

Получение

Первый способ (8)

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$

М. в. 112,0



В двухлитровый стакан, снабженный механической мешалкой и термометром, вливают раствор 50 г едкого натра в 500 мл воды, прибавляют 25 г свежеперегнанного фурфурола и начинают перемешивание. Затем постепенно из капельной воронки при сильном перемешивании приливают раствор 34 г перманганата калия в 600 мл воды. Температура в реакционной массе должна быть 10—15°, для чего время от времени прибавляют кусочки льда. Введя весь раствор перманганата калия, перемешивание продолжают еще минут пять, а затем впускают водяной пар и нагревают им содер-

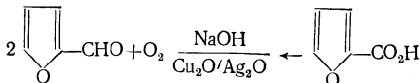
жимое стакана почти до кипения. После этого отсасывают осадок двуокиси марганца, прибавляют к фильтрату соляную кислоту до нейтральной или слабощелочной реакции и выпаривают его в фарфоровой чашке, сначала довольно быстро (на сетке) — до 500 мл, а затем на водяной бане — до 250 мл.

Раствор охлаждают и прибавлением концентрированной соляной кислоты выделяют пироксализовую кислоту. Из фильтрата экстракцией эфиром и последующим испарением его получают еще некоторое количество кислоты. Кислота может быть очищена перекристаллизацией из горячей воды.

Пироксализовая кислота плавится при 133—134°.

Выход 20 г или 68—69% теоретического.

Второй способ (18)



Однолитровую колбу (примечание 1) снабжают холодильником, эффективной мешалкой, двумя капельными воронками, термометром, шарик которого глубоко опущен в колбу, и трубкой для подачи газа, которая опущена ниже поверхности перемешиваемой жидкости.

В колбу помещают 250 мл 2,5-проц. раствора едкого натра и катализатор закись меди — окись серебра (примечание 2). В одну из капельных воронок наливают 96 г (1,0 моль) фурфурола (примечание 3), а в другую — раствор 40 г (1,0 моль) едкого натра в 100 мл воды. Содержимое колбы нагревают примерно до 55°, пускают в ход мешалку и при перемешивании пропускают через смесь быстрый ток кислорода и одновременно (примечание 4) содержимое обеих воронок прибавляют к реакционной смеси с такой скоростью (20—25 мин.), чтобы температура держалась при 50—55° (примечание 5), но не приходилось бы прибегать к нагреванию смеси извне. После того, как прибавление будет закончено, энергичное перемешивание и пропускание кислорода продолжают до тех пор, пока температура смеси не понизится до 40° (15—30 минут, в зависимости от скорости пропускания кислорода.)

Катализатор отфильтровывают и водный раствор экстрагируют тремя порциями эфира по 30 мл (примечание 6), подкисляют 30-проц. серной кислотой, кипятят в течение 45 мин. (примечание 7) с 6—7 г угля, а затем в горячем состоянии фильтруют. Фильтрат охлаждают до 0° и при этой температуре оставляют на 1 час или больше. 2-Фуранкарбоновую кислоту, которая выпадает в виде бледно-розовых игл, т. пл. 130—132°, отфильтровывают с отсасыванием и промывают небольшими порциями ледяной воды (примечание 8). Выход составляет 96—101 г (86—90% теоретич.)

Примечания: 1. Поскольку кислород пропускают через раствор при 55°, лучше всего работать с обратным холодильником. Соединение частей прибора на шлифах хотя и не обязательно, однако очень удобно. При проверке синтеза применялась четырехгорлая колба с соединениями на шлифах; термометр подвешивался через холодильник, в одно горло была вставлена трубка для подачи газа, в другое — одна из делительных воронок.

2. Применялся катализатор, состоявший из продажной закиси меди (9,6 г, 10% от веса фурфурола) и продажного азотнокислого серебра (0,5 г; 0,5% от веса фурфурола) в 15 мл воды. Закись меди суспензируют в быстро перемешиваемом 2,5 процентном растворе едкого натра и прибавляют раствор азотнокислого серебра, причем получается темно-бурая суспензия закиси меди и окиси серебра, которую непосредственно и применяют. По-видимому, до тех пор, пока через реакционную смесь пропускают кислород, длительность работы катализатора неограничена.

3. С целью очистки непосредственно перед применением продажный фурфурол просто перегоняют или перегоняют с водяным паром. Авторы проводили эту реакцию с 8 молями по той же методике за исключением того, что общее количество времени, которое потребовалось для реакции, составило около 4 часов,

4. Путем одновременного прибавления фурфурола и едкого натра удается подерживать концентрацию едкого натра около 2,5%, а при такой концентрации образуется лишь незначительное количество фурфурилового спирта за счет одновременно протекающей реакции Каннищаро.

5. Ниже 50° реакция протекает слишком медленно; выше 55° реакция становится бурной и реакционную смесь приходится охлаждать. Вспенивание можно предотвратить, если прибавить небольшое количество бензола.

6. На этой стадии с помощью экстрагирования эфиром удаляют фурфуроловый спирт (около 12 г). Если его не удалить, то при подкислении и нагревании реакционная смесь осмоляется.

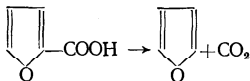
7. При кипячении в кислом растворе образуется небольшое количество полимерных продуктов, которые отфильтровывают вместе с активированным углем.

8. Растворимость 2-фуранкарбоновой кислоты в воде составляет 2,8 г на 100 мл при 0°; однако ее растворимость в солевом растворе, получаемом в результате реакции, совершенно незначительна. Обычно при высаливании хлористым натрием не удается выделить дополнительного количества вещества; однако, если выход первой порции незначителен, может оказаться целесообразным изучить возможность получения дополнительного количества препарата из фильтрата.

ФУРАН.

C_4H_4O

М. в. 68,07



Получение (9)

В круглодонную колбу емкостью в 200 мл помещают 80 г (0,68 моля) сырой пироксизеовой кислоты (обычно 95-проц.). Горло колбы закрывают пробкой, в которую вставлена вертикальная трубка диаметром 2,5 см, длиной 15 см, с боковым отводом того же диаметра. Отвод припаян на расстоянии 2 см от верхнего конца трубки и оканчивается на дне большой (25 см) колонки с натронной известью (примечание 1). Колонка погружена в водяную баню, нагретую для предотвращения конденсации паров фурана до 40°; верхнее отверстие колонки с натронной известью соединяют при помощи трубки диаметром 0,5 см с нисходящим вертикальным водяным холодильником, к которому присоединен приемник, погруженный в холодильную смесь (примечание 2).

Верхнее отверстие вертикальной трубки, ведущей от реакционной колбы, запирают корковой пробкой. Через пробку проходит длинная стеклянная палочка, с помощью которой можно стряхивать в колбу возгоняющуюся пироксизеовую кислоту.

По окончании сборки прибор кислоту нагревают как раз до температуры кипения (200—250°; примечание 3), в результате чего она разлагается на фуран и углекислоту. Небольшое количество пироксизеовой кислоты возгоняется и осаждается на стенках трубки, откуда ее время от времени сталкивают обратно в колбу. Дистиллат подвергают вторичной перегонке, собирая фуран при 31—34°/745 мм. Выход 33—36 г (72—78% теоретического, считая на исходную 95-проц. пироксизеовую кислоту; примечание 4).

Свойства

Бесцветная жидкость со слабым приятным запахом. В воде при 25° растворяется 1 г на 100 г. Смешивается с этилацетатом, метиловым и этиловым спиртом, ацетоном, этиловым эфиром, бензолом, хлороформом и многими другими органическими растворителями. n_D^{20} 1,4214, d_4^{20} 0,937. Температура кипения 31,3°.

Примечания: 1. В колонке поглощаются углекислота, вода и некоторые другие побочные продукты, образующиеся при расщеплении пирослизевой кислоты. Получающийся продукт почти чист; вторичная перегонка делает его вполне чистым.

2. Для практически полной конденсации фурана вполне достаточно только одного приемника (доказано рядом опытов).

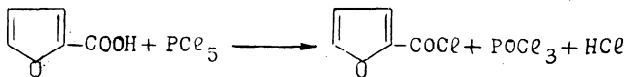
3. Необходимо точно придерживаться указанных температурных условий. Если температура чересчур низка, то разложение протекает слишком медленно; если же она слишком высока, то много пирослизевой кислоты возгоняется, что затрудняет работу. В одном из опытов термометр был погружен в расплавленную реакционную массу; во время выделения фурана он показывал 200-205°.

4. При получении значительных количеств фурана газ рекомендуется пропускать через 1-2 промывных склянки с едким кали до поступления его в колонку с натронной известью. Теплота адсорбции углекислоты достаточна для умеренного нагревания склянок и, тем самым, для предотвращения конденсации в них фурана. Если вместо 15-сантиметровой колонки поставить колонку высотой в 120-150 см, то можно работать с большей скоростью. В этих условиях можно получать 200-300 г фурана.

ХЛОРАНГИДРИД ФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

$C_5H_3O_2Cl$

М. в. 130,53



Получение (10)

В колбу Кляйзена на 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, вносят 33,6 г (0,3 м) возгонянной пирослизевой кислоты и добавляют 67,5 г (0,32 м) PCl_5 двумя порциями. При смешивании кислоты и PCl_5 происходит разогревание с обильным выделением HCl , при добавлении 2-й порции PCl_5 реакционная смесь вскипает, а затем через некоторое время бурная реакция прекращается. Подводят масляную баню и нагревают 3—4 часа при 110—120°.

После этого обратный холодильник заменяют на нисходящий и отгоняют на песчаной бане хлорокись фосфора (110—122° С). Остаток перегоняют при атмосферном давлении, собирая фракцию с тем. кипения 173—175°, или перегоняют в вакууме при 89—90° (32 мм). Выход 34,3 г или 88% теоретического.

Свойства

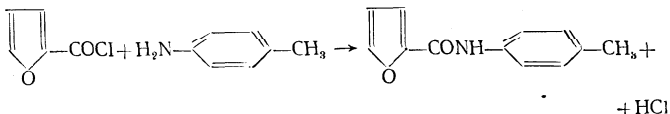
Хлорангидрид пирослизевой кислоты—бесцветная жидкость с раздражающим запахом, при стоянии темнеет. Хорошо растворим во многих органических растворителях, холодной водой медленно разлагается.

Примечание. Хлорангидрид пирослизевой кислоты может быть получен с количественным выходом нагреванием в течение 1-2 часов пирослизевой кислоты с 5-кратным количеством хлористого тионила.

ФУРОИЛ-*n*-ТОЛУИДИН

$C_{12}H_{11}O_2N$

М.в. 201,22



Получение (11)

p-Толуидин растворяют в пятикратном количестве пиридина и при сильном охлаждении прибавляют по каплям вычисленное количество хлорангидрида пирослизевой кислоты, растворенного в двойном объеме эфира.

При вливании пиридинового раствора в воду сразу же выпадает кристаллический осадок фурилтолуидина. Выход сырого продукта количественный. Если во время реакции поддерживать низкую температуру, то вещество получается бесцветным, в противном случае—вследствие некоторого разложения более или менее красноватым.

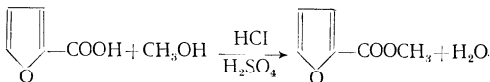
Свойства

Фурилпроизводное кристаллизуется из спирта в виде блестящих правильных призм с темп. пл. 107, 5°.

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

$C_6H_6O_3$

М. в. 126,11



Получение (12)

А. В литровую колбу с тубусом, снабженную обратным холодильником и стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы, помещают раствор 224 г (2 моля) фуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 128—132° в 500 мл метилового спирта.

Колбу нагревают на водяной бане и через равномерно кипящий раствор в течение 2,5—3 часов пропускают быстрый ток хлористого водорода, предварительно высушенного пропусканием через промывную склянку с концентрированной серной кислотой. После охлаждения раствор сливают в колбу, содержащую 1 литр воды, отделяют выделившийся маслообразный продукт, а водный слой экстрагируют тремя порциями эфира по 100 мл каждая. Эфирный экстракт присоединяют к основному продукту, промывают 5-проц. раствором углекислого натрия, затем водой до нейтральной реакции и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют, собирая жидкость, кипящую при 176—177°/680 мм. Выход 200—206 г или 79,3—81,6% теоретического количества (примечание 1).

Б. В литровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 112 г (1 моль) фуран-2-карбоновой кислоты и 500 мл сухого метилового спирта. К полученному раствору при помешивании приливают 10 мл концентрированной серной кислоты. Смесь кипятят на водяной бане в течение 4 часов, после чего обратный холодильник заменяют нисходящим и отгоняют большую часть (около 400 мл) метилового спирта. К охлажденному остатку приливают 500 мл воды и выделившееся масло отделяют и обрабатывают, как указано выше (А) (примечание 2.)

Выход 95—96 г или 75,4—76,2% теоретического количества (примечание 2).

Свойства

Метилловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты, $d_4^{21,4}$ 1,1786, $n_D^{21,4}$ 1,4871, представляет собой нерастворимую в воде и растворяющуюся в обычных органических растворителях бесцветную, приятно пахнущую жидкость с т. кип. 181°/760 мм. При стоянии на воздухе вещество окрашивается в светло-желтый цвет.

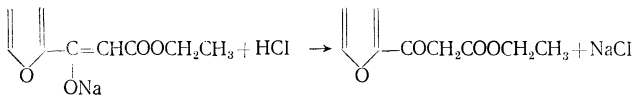
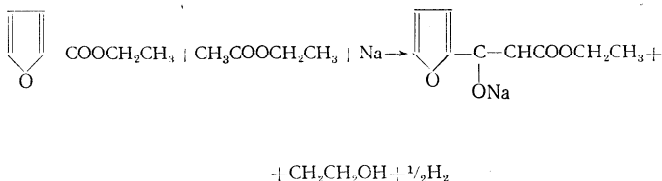
Примечания. 1. Из щелочных промывных вод путем обработки соляной кислотой можно выделить некоторое количество непрореагировавшей фуран-2-карбоновой кислоты.

2. Аналогичным образом получают этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый эфиры с выходами, колеблющимися в пределах 75—80% теории.

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ФУРОИЛ-2-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

$C_9H_{10}O_4$

М. в. 182, 18



Получение (13)

В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 24,8 г (0,177 моля) свежеперегнанного этилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 33—34° и при перемешивании нагревают на водяной бане до 75—80° (температура бани.) При этой температуре добавляют 2 г натриевой проволоки (примечание 1) и постепенно приливают из капельной воронки 8,8 г (9,8 мл уксусноэтилового эфира (примечание 2).

После растворения натрия температуру бани доводят до 90—95°, снова добавляют 2 г натриевой проволоки и медленно, по каплям, приливают 8,8 г уксусноэтилового эфира. Приблизительно через 20—30 минут содержимое колбы превращается в твердую пасту красного цвета, для растворения которой приливают 50—60 мл абсолютного бензола.

Последовательное прибавление 2 г натриевой проволоки и 8,8 г уксусноэтилового эфира продолжают до тех пор, пока не будет добавлено 12 г (0,52 г-ат) натрия и 52,8 г (0,6 моля) уксусноэтилового эфира, причем каждая новая порция прибавляется только после полного растворения прибавленного ранее натрия. После добавления пятой порции необходимо прилить еще 50—60 мл, а через час после добавления всего указанного количества реагентов— снова 20—30 мл абсолютного бензола.

Нагревание на водяной бане (температура бани 90—95°) и перемешивание продолжают до полного растворения натрия, на что обычно требуется от 8 до 12 часов (примечание 3). По окончании реакции содержимое колбы охлаждают льдом и осторожно разлагают 50—60 мл ледяной воды.

В литровый стакан помещают 250 мл разбавленной соляной кислоты (50 мл концентрированной соляной кислоты: 200 мл воды) и, помешивая жидкость стеклянной палочкой, медленно приливают реакционную смесь,

тщательно растирая образовавшиеся комочки вещества палочкой. Прилив еще 15 мл концентрированной соляной кислоты, помешивают до полного исчезновения комков, отделяют бензольный слой, а водный трижды экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному бензольному раствору, сушат над прокаленным сернокислым натрием и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме.

Отделив смесь ацетоуксусного эфира и непрореагировавшего этилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты (около 5—8 г), собирают вещество, переходящее в пределах 119—125°/2 мм. Эту основную фракцию этилового эфира фуруилуксусной кислоты перегоняют вторично из колбы Клайзена с елочным дефлегматором (примечание 4). Выход чистого продукта с т. кип. 123—124°/2 мм составляет 25—27 г или 77,6—83,8% теоретического количества, считая на этиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты.

Свойства

Этиловый эфир фуруил-2-уксусной кислоты — светло-желтая жидкость с т. кип. 142—143°/10 мм, 170°/33 мм, растворяющаяся в спирте и эфире и нерастворимая в воде; d_4^{20} 1,1839, n_D^{20} 1,5050.

Примечания: 1. Вместо натриевой проволоки можно применить тонко нарезанные стружки, что, однако, затрудняет растворение натрия и значительно увеличивает продолжительность реакции. Очень важно, особенно для начала реакции, чтобы поверхность металлического натрия была совершенно свежей.

2. Применяемый уксусноэтиловый эфир должен быть сухим и содержать около 2-3% спирта; продажный уксусноэтиловый эфир следует промыть двойным по объему количеством воды, высушить над плавленнным поташем, декантировать и немедленно использовать в синтезе.

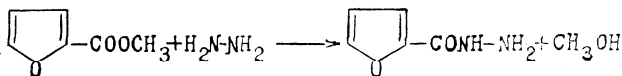
3. Иногда, особенно при применении мелко нарезанных кусков натрия, в реакционной массе остаются непрореагировавшие мелкие куски, которые при разложении продукта водой могут воспламениться.

4. Иногда с основным продуктом переходит небольшое количество непрореагировавшего этилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты, кристаллизующегося при стоянии в виде длинных игл. Поэтому рекомендуется производить тщательную фракционировку из колбы с дефлегматором.

ГИДРАЗИД ФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

$C_5H_6O_2N_2$

М. в. 126,11



Получение (14)

В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную воздушным холодильником, помещают 37,8 г (0,3 моля) метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 181°/760 мм и 25 г 85-проц. гидрата гидразина (0,4 моля.) Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 6 часов, после чего в горячем состоянии сливают в фарфоровую чашку и при помешивании стеклянной палочкой выпаривают на песочной бане (примечание 1). Вскоре после начала выпаривания начинается выделение белых паров; выпаривание продолжают еще около 35—40 минут, до тех пор, пока жидкость в чашке не примет при охлаждении до комнатной температуры консистенцию густого сиропа, после чего оставляют кристаллизаться (примечание 2). На следующий день полностью закристаллизовавшееся вещество измельчают и высушивают на воздухе; получают 34—35 г сырого продукта в виде почти бесцветного кристаллического вещества. Вещество очищают перегонкой в вакууме (примечание 3). Фуруилгидразид перего-

няется при 146—148° /3 мм в виде бесцветной жидкости, сейчас же кристаллизующейся в приемнике; т. пл. 74—76°. Выход 27,0—28,0 г или 71,4—4,1% теоретического количества.

Примечания: 1. Нагревание на песочной бане производится для завершения реакции образования гидразида и для удаления воды.

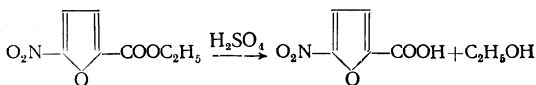
2. Неочищенный фурилгидразид часто не кристаллизуется и при долгом стоянии. В этих случаях следует растереть на часовом стекле несколько капель маслообразного продукта с небольшим количеством воды и «заразить» образовавшимися кристаллами основную массу вещества.

3. Перегонку следует производить из колбы Клайзена с широкой отводной трубкой, а в качестве приемника применять небольшую перегонную колбу.

5-НИТРОПИРОСЛИЗЕВАЯ КИСЛОТА

$C_5H_3O_5N$

М. в. 157,08



Получение (15)

В колбочку с обратным холодильником помещают 10 г этилового эфира нитропирозлизевой кислоты и 20 мл H_2SO_4 (1:1) (примечание 1) и нагревают при 100° 10—12 минут до образования однородного раствора (примечание 2). При охлаждении раствора выпадают кремово-желтые кристаллы, которые отсасывают через стеклянный фильтр, 3—4 раза промывают холодной водой и перекристаллизуют из горячей воды. Выход 8 г (94% от теоретического).

Свойства

Нитропирозлизевая кислота — бледно-желтые пластинки из H_2O с т. пл. 183—184°. Хорошо растворяется в кипящей воде, этиловом спирте и эфире, частично растворяется в бензоле, почти нерастворима в CHCl_3 возгоняется.

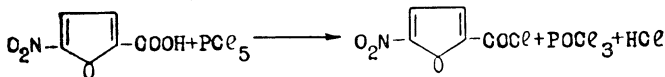
Примечания: 1. Используется смесь одинаковых объемов H_2SO_4 66° В и воды.

2. При нагревании этилового эфира нитропирозлизевой кислоты в серной кислоте сначала наверху образуется маслянистый слой эфира, который при омылении исчезает. Чтобы не заменить пирозлизевую кислоту при длительном соприкосновении с серной кислотой, после исчезновения маслянистого слоя нужно раствор быстро охладить.

5-НИТРО-2-ФУРОИЛХЛОРИД

$C_5H_2O_2\text{NCl}$

М. в. 175,53



Получение (16, 17)

К 18,8 г (0,09 м), PCl_5 , помещенного в 50 мл колбу Клайзена с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, добавляют 14,2 г (0,09 моля) чистой 5-нитро-2-фуранкарбоновой кислоты. Колбу осторожно нагревают маленьким пламенем, а когда реакция затухнет, смесь кипятят на масляной бане в течение 4—5 часов при $120\text{--}130^\circ$, после чего отгоняют под уменьшенным давлением хлорокись фосфора. Остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. к. $119\text{--}122^\circ$ при 4 мм. Выход 14,1 г (89%).

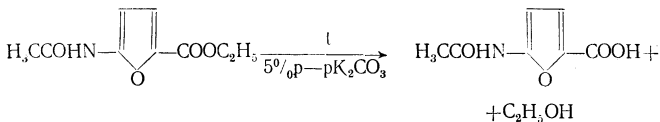
Свойства

5-нитрофурилхлорид—кристаллы в виде блестящих чешуек с т. пл. 38° ; хорошо растворим в эфире, спирте, хлороформе, нерастворим в петролейном эфире; холодной водой медленно разлагается.

АЦЕТАМИНОПИРОСЛИЗЕВАЯ КИСЛОТА

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$

М. в. 169,08



Получение (15)

8 г этилового эфира ацетаминипирослизевой кислоты вносят в 150 мл 5-процентного раствора поташа и кипятят до тех пор, пока при охлаждении пробы не образуется осадок (примеч.) Раствор охлаждают, добавляют уксусную кислоту до кислой реакции и воду до общего объема 240 мл. Затем осторожно по каплям прибавляют концентрированную соляную кислоту, пока не закончится кристаллизация. Ацетаминипирослизевая кислота постепенно осаждается в виде мелких серовато-белых кристаллов, которые отсасывают на воронке Шотта и промывают водой. Очищают продукт перекристаллизацией из кипящей уксусной кислоты.

Выход 5 г (72—73% теоретического).

Свойства.

Ацетаминипирослизевая кислота—мелкие белые кристаллы, которые плавятся при $208\text{--}209^\circ$. Кристаллы хорошо растворяются в горячем ацетоне, амиловом спирте, ледяной уксусной кислоте, плохо растворимы в тех же растворителях на холоду и в воде.

Примечание. Кипячение продолжают 1,5-2 часа, более длительное нагревание вызывает разложение эфира, сопровождающееся выделением аммиака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gilman, Burfner, J. Am. Chem. Soc., 55, 2903 (1933)
2. Feist, Ber., 34, 1942 (1901)
3. Goder, Tollens, Ber., 34, 3446 (1901)
4. Alder, Rickert, Ber., 70, 1354 (1937)
5. Suffer, Ann., 499, 47 (1932)

6. Reichstein, Grussner, *Helv. Chem. Acta*, **16**, 555 (1933)
7. Zanetti, Beckman, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 860 (1945)
8. Ю. К. Юрьев, Практические работы по орг. химии, II., 224, МГУ(1957)
9. Синтезы орг. препаратов, **1**, 449, ИЛ (1949)
10. Lies-Bodart, *Ann.*, **100**, 327 (1856)
11. И. Губен, Методы орг. химии, т. IV, к. 1, стр. 662, ГХИ, 1949
12. Синтезы гетероциклических соединений, **1**, 34, Ереван, 1956 г.
13. G. Barger, R. Robinson, L. Smith, *J. Chem. Soc.* 718 (1937); Синтезы гетероциклических соединений, **1**, 77 (1956)
14. G. Saggari и др. *Gazz. Chim. Ital.* **82**, 652 (1952); Синтезы гетероциклических соединений, **2**, 61 (1957)
15. Marquis, *Bull. Soc. Chim.*, **31**, 1279 (1904)
16. Marquis, *Ann. Chim. phys*(8), **4**, 196 (1905)
17. H. Gilman, R. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 465 (1934)
18. Синтезы орг. препаратов, **8**, 71, ИЛ, 1958

8. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ

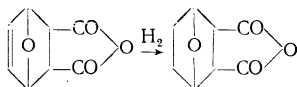
Эта реакция, протекающая с фураном и многими его производными с одной стороны, и такими диенофилами, как малеиновый ангидрид и кислота, ацетилендикарбоновый эфир и кислота, наиболее наглядно демонстрирует диеновую природу фуранового цикла. Подробный обзор известных синтезов такого рода с фуранами приведен выше (см. часть 1). Благодаря исключительной легкости, с которой образуется большинство подобных аддуктов (обычно просто при стоянии смеси реагентов при комнатной температуре), диеновый синтез является удобным препаративным методом получения эндоксодигидро- и тетрагидрофталевых кислот. В связи с тем, что эндоксогексагидрофталевые кислоты и многие их производные оказались сильными гербицидами и дефолиантами (1), их синтез осуществляется этим путем и в промышленных масштабах.

Образующиеся при диеновом синтезе с фуранами аддукты большей частью термически неустойчивы и имеют склонность к диссоциации на исходные компоненты. Например, разложение аддукта фурана и малеинового ангидрида происходит уже при температуре его плавления (125°). Вследствие этого определение температуры плавления подобных аддуктов иногда оказывается затруднительным.

Реакция диенового синтеза характеризуется ясно выраженной стереохимической направленностью, а именно: присоединение диенофила к диену, по-видимому, всегда является цис-присоединением.

При этом циклические диены типа циклопентадиена, а также фурана образуют бициклические аддукты с мостиком, которые теоретически могут существовать в форме экзо- и эндо-конфигураций. Имеются данные о том, что конфигурация продуктов присоединения зависит от природы растворителя, в среде которого протекает реакция, например, при взаимодействии фурана с малеиновым ангидридом в воде образуется эндо-цис-аддукт, а в эфире — экзо-цис-аддукт (2). Соотношение между экзо- и эндо-формами подобных аддуктов позднее исследовалось и другими авторами (3).

Аддукты фурана с перечисленными выше диенофилами в очень мягких условиях, при комнатной температуре или небольшом нагревании, могут быть восстановлены каталитически возбужденным водородом в соответствующие насыщенные соединения (4):



Последние значительно более устойчивы к термическим воздействиям, чем сами аддукты.

При действии бромистого водорода в уксусной кислоте аддукты фуранов с малеиновым ангидридом превращаются в производные фталевого ангидрида.

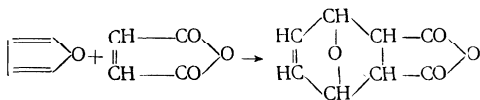
Аддукты с ацетилендикарбоновым эфиром, как уже указывалось ранее (см. ч. I), могут быть в определенных условиях разложены с выделением этилена и образованием производных фуран-3, 4 - дикарбоновой кислоты (5).

Приводимые ниже примеры дают представление об условиях диенового синтеза в фурановом ряду.

3,6-ЭНДОКСО-1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД



М. в. 166,13



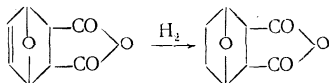
Получение (6)

2 г малеинового ангидрида суспендируют в абсолютном эфире и прибавляют к нему 1,4 г фурана; реакция протекает постепенно при слабом разогревании. Реакционную смесь оставляют на холоду в течение нескольких часов. Продукт реакции выделяется в виде твердых бесцветных кристаллов. После отгонки эфира получают ангидрид эндоксотетрагидрофталевой кислоты с почти теоретическим выходом. Т. пл. 125° (с разложением).

2,6-ЭНДОКСОГЕКСАГИДРОФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД



М. в. 168, 15



Получение (4, 7)

Во вращающийся автоклав емкостью 150 мл помещают 22 г эндоксотетрагидрофталевого ангидрида, 80 мл безводного диоксана и 2,5 г никеля Ренса. После промывки автоклава водородом подают водород под давлением 80—100 атм. и проводят гидрирование при температуре 40°. После поглощения рассчитанного количества водорода, на что требуется 5—6 часов, гидрирование заканчивается. Гидрогенизат освобождают от катализатора фильтрованием и отгоняют диоксан при уменьшенном давлении, нагревая колбу на водяной бане. Полученные в остатке кристаллы промывают небольшими порциями абсолютного эфира и сушат в эксикаторе над прокаленным хлористым кальцием. Температура плавления 113—114°.

Выход 18 г (81% теоретического).

Свойства

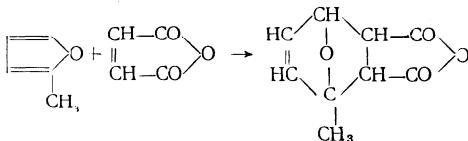
Перекристаллизованный из лигроина ангидрид имеет т. пл. 116—117°.

Примечание. Эндоксогексагидрофталевый ангидрид может быть получен гидрированием эндоксотетрагидрофталевой кислоты с последующей обработкой эндоксогексагидрофталевой кислоты хлористым ацетилом (6).

3-МЕТИЛ-3, 6-ЭНДОКСОТЕТРАГИДРОФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД

$C_9H_8O_4$

М. в. 180,15



Получение (7, 8)

30 г измельченного малеинового ангидрида смешивают в склянке с притертой пробкой с 80 мл абсолютного эфира. К образовавшейся суспензии приливают 27,5 мл (24,5 г) сilyана, причем смесь сразу окрашивается в интенсивно желтый цвет. Через 3—4 часа малеиновый ангидрид полностью растворяется и образуется гомогенный, слегка мутноватый желтый раствор. Спустя сутки начинают появляться первые кристаллы (примечание 1), а на пятый-шестой день образовавшиеся в значительном количестве бесцветные кристаллы 3-метил-3,6-эндоксотетрагидрофталевого ангидрида отфильтровывают на шоттовском фильтре, промывают небольшими порциями абсолютного эфира и сушат в эксикаторе над прокаленным $CaCl_2$.

Выход 90—98% от теоретического.

Свойства

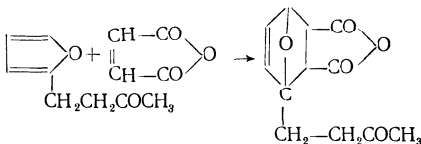
Бесцветные кристаллы с темп. плавления 74—75° (с разложением). Хорошо растворим в бензоле, диоксане, толуоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, дихлорэтано, хуже в ксилоле, плохо растворим в диэтиловом и петролейном эфирах.

Примечание: Если этого не происходит, полезно создать центр кристаллизации путем потирания стеклянной палочкой или внесения кристаллика аддукта.

АДДУКТ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И 1-(α -ФУРИЛ)-БУТАНОНА-3

$C_{12}H_{12}O_5$

М. в. 236,21



Получение (7)

6,32 г 1-(α -фурил) - бутанона - 3 помещают в склянку с притертой пробкой и добавляют к нему 4,48 г малеинового ангидрида, после чего приливают 25 мл абсолютного эфира. Из полученного таким путем гомогенного раствора через несколько минут начинают выпадать бесцветные кристаллы. Через сутки кристаллическое вещество отделяют от раствора фильтрованием или на пористой глиняной тарелке и несколько раз промывают небольшими порциями абсолютного эфира.

Выход 86—88% теоретического.

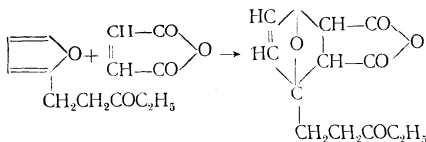
Свойства

Бесцветные однородные кристаллы в форме призм, т. пл. 82—83°. Вещество растворимо в диоксане; нерастворимо в холодных спирте, воде, эфире, четыреххлористом углероде, хлороформе и бензоле.

АДДУКТ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И 1-(α -ФУРИЛ)-ПЕНТАНОН А-3



М. в. 250,24



Получение (7)

В склянку с притертой пробкой помещают 7,85 г (0,08 моля) малеинового ангидрида и 30 мл абсолютного эфира, а затем прибавляют 12,2 г (0,08 моля) 1-(α -фурил)-пентанона-3. После непродолжительного встряхивания образуется гомогенный раствор, который оставляют стоять при комнатной температуре. Через 30 минут начинают выпадать бесцветные кристаллы. Спустя 5 дней образовавшийся кристаллический осадок отделяют от эфирного раствора на воронке Бюхнера и промывают дважды небольшими порциями абсолютного эфира. Выход 77—78% теоретического.

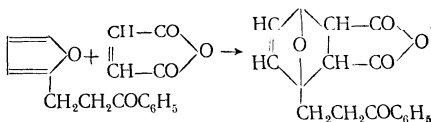
Свойства

Бесцветные кристаллы в форме чешуйчатых пластинок. Температура плавления 96,5°. Растворим в ацетоне, хлороформе, при нагревании — в бензоле, спирте и диоксане.

АДДУКТ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И 1-(α -ФУРИЛ)-3-ФЕНИЛПРОПАНОНА-3



М. в. 298,28



Получение (7)

В склянку с притертой пробкой помещают 0,9 г 1 - (α-фурил) - 3 - фенилпропана-3, 0,4 г малеинового ангидрида и 6 мл абсолютного эфира. Смесь встряхивают до полного растворения кристаллов и оставляют в покое. Через 2 часа образуется бесцветное кристаллическое вещество, которое отделяют фильтрованием, промывают дважды небольшими порциями абсолютного эфира и сушат на воздухе или в эксикаторе.

Выход 0,77 г или 59% теоретического. Т. пл. 100—101°.

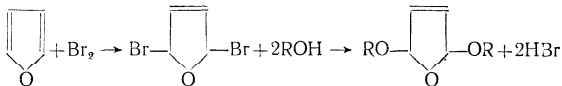
ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, К. С. Бокарев. Химия гербицидов и стимуляторов роста, ГХИ, 1954 г. стр. 97 и сл.
2. R. Woodward, Baer, J. Am. Chem. Soc., 70, 1161 (1948)
3. J. Berson, R. Swidler, J. Am. Chem. Soc., 75, 1721 (1953)
4. R. Paul, Compt. Rend., 208, 1028 (1939)
5. K. Hofman, амер. пат. 2527421; С. А. 45, 2982 (1951)
6. O. Diels, K. Alder, Nanioks, Ber., 62, 554 (1929)
7. А. А. Пономарев, Научный ежегодник СГУ за 1955 г.
8. K. Alder, Backendorf, Ann., 535, 101 (1938)

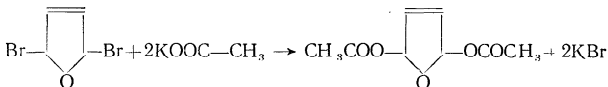
9. АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛОКСИЛИРОВАНИЕ

Как уже указывалось (см. часть 1), ранний вариант реакции алкоксилирования состоял в действии на фуран и такие его производные, как силван, фурфуриловый спирт, фурфурол-диацетат и некоторые другие бромом в растворе соответствующего спирта при низкой температуре.

На основании факта, что при действии брома на фуран образуется нестойкий 2,5-дибром-2,5-дигидрофуран (1) с весьма реакционноспособными атомами брома, можно полагать, что реакция алкоксилирования протекает через следующие стадии:



Это представление о механизме реакции находит себе подтверждение также и в том, что, если действовать на фуран бромом в растворе уксусной кислоты, содержащей ацетат калия (2 моля на моль фурана), то с хорошим выходом образуется 2,5-диацетокс-2,5-дигидрофуран (1). Это можно рассматривать как результат взаимодействия промежуточно образующегося 2,5-дибром-2,5-дигидрофурана с металлической солью органической кислоты по уравнению:

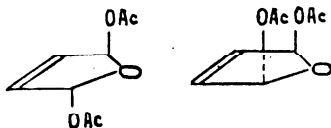


Таким образом, в зависимости от условий при действии брома на фуран может иметь место как реакция алкоксилирования, так и реакция ацилоксилирования.

Алкоксилрование происходит в том случае, если процесс осуществляется в среде соответствующего спирта. Хорошие результаты были достигнуты при использовании метилового, этилового, изопропилового, нормального бутилового и изоамилового спиртов (2). Выходы диалкоксипроизводных составляют около 60—70% теоретического, а в отдельных случаях достигают 80%. Так как для связывания образующегося в процессе реакции HBr в реакционную смесь вводится уксуснокислый калий, то вследствие побочных реакций, кроме диалкоксидигидрофуранов, при этом образуется незначительное количество 2-алкокси-5-ацетокси-2,5-дигидрофурана. Отмечалось также, что в полученных таким путем продуктах иногда присутствуют следы галоидсодержащих веществ.

Ацилоксилрование, как оказалось, дает далеко не всегда положительные результаты при действии брома на фуран в растворе органической кислоты и ее соли. Для осуществления ацетоксилрования была разработана специальная методика (2), заключающаяся в том, что к предварительно приготовленной и охлажденной до -17° смеси ацетата калия, уксусного ангидрида и уксусной кислоты прибавляют сначала бром, а затем фуран. После соответствующей обработки продукта реакции оказалось возможным получить 2,5-диацетокси-2,5-дигидрофуран с выходом до 83% теоретического. Однако, кроме фурана, эту реакцию удалось осуществить только с β -изопропилфураном (3). Никакие α -замещенные фураны, в том числе и сивлан, не дают успешных результатов при ацетоксилровании (2, 3). Более того, для ацилоксилрования фурана гомологами уксусной кислоты и ароматическими кислотами потребовалось прибегнуть к другой методике, состоящей в действии на фуран соответствующих солей четырехвалентного свинца. Именно этим путем, с помощью тетрапропионата, тетрабутирата и тетрабензоата свинца, были получены дипропионилоксидибутилокси- и дибензооксидигидрофураны (4).

Таким образом, реакция ацилоксилрования пока имеет весьма ограниченную область применения. Тем не менее, изучение полученных диацетоксипроизводных позволило установить интересный в теоретическом отношении факт существования подобных веществ в двух стереоизомерных формах (цис и транс):



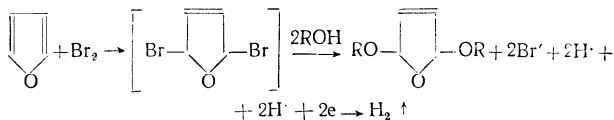
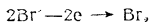
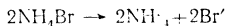
При гидрировании цис-и транс-диацетоксидигидрофурановых производных, которое, так же, как и у диалкоксисоединений, происходит легко и в мягких условиях, образуются соответствующие цис- и транс-диалкокситетрагидрофурановые соединения (4). Наличие цис-транс изомеров было обнаружено и среди продуктов алкоксилрования некоторых фурановых веществ (5,6).

В 1952 году Клаусон-Каасом, Лимборгом и Гленсом (5) был предложен более простой и универсальный, чем ранее описанный электролитический, метод алкоксилрования фурановых соединений. Суть метода состоит в том, что фуран или его производное смешивают со спиртом и небольшим количеством бромистого аммония и раствор при низкой температуре (от -14° до -20°) подвергают электролизу в электролизере специальной конструкции, состоящем из никелированного латунного катода и платинового анода (5).

Указанные выше авторы полагают, что при этом происходит окислительный процесс: на аноде выделяется бром, на катоде водород и аммиак.

Бром в момент выделения реагирует с фураном, присоединяясь в положение 1,4; образующийся 2,5-дибромдигидрофуран далее взаимодействует со спиртом, давая 2,5-диметокси-2,5-дигидрофуран и бромистый водород. На катоде бромистый водород и аммиак вновь образуют бромистый аммоний, что создает необходимые условия для дальнейшего течения реакции.

Все это может быть пояснено нижеследующими уравнениями:



Процесс алкоксилирования может быть, однако, осуществлен, правда со значительно меньшими выходами, при использовании вместо бромистого аммония других минеральных веществ, в том числе NH_4NO_3 , NaNO_3 , HCOONa , H_2SO_4 и др. (7)

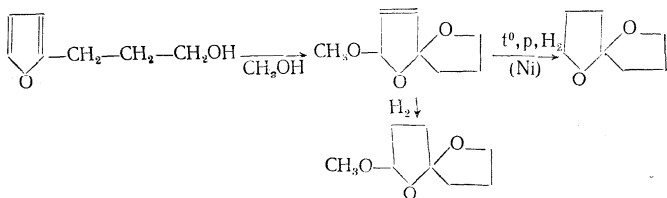
В этих случаях приведенное выше объяснение механизма реакции встречает известные трудности. Тем не менее, если и нет еще полной ясности в этом вопросе, представляется бесспорным, что при электролитическом алкоксилировании имеет место реакция присоединения по концам сопряженной системы двойных связей фуранового цикла, т.е. в положении 1,4.

Пользуясь этим методом, Клаусон-Каас и сотрудники (5,8,9,10,11), а также некоторые другие авторы (12,13) получили целую серию диметокси- и диэтоксидигидрофурановых соединений, исходя из фурана и ряда его простых производных, в том числе фурфуролового спирта, эфиров пироксизовой кислоты, замещенного при азоте фурфуриламина и т. д. Интересно отметить, что при этом не образуется примесь побочных галогенсодержащих продуктов. Выходы колеблются от 60 до 90% теоретического и выше.

На кафедре органической химии Саратовского университета были внесены существенные изменения в конструкцию электролизера, заключающиеся прежде всего в замене платинового электрода на угольный, что делает и сам прибор и метод более доступным. Показано, что в этом виде прибор по эффективности не уступает аналогичному с платиновым электродом (14).

С помощью этого электролизера было успешно осуществлено метоксилирование многих новых веществ фуранового ряда, в том числе ацетатов 1-(α -фурил)-пропанола-3 и 1-(α -фурил)-бутанола-3, N-ацетифурфуриламиноэтанола, 1-(α -фурил)-бутанола-3 и др. (14).

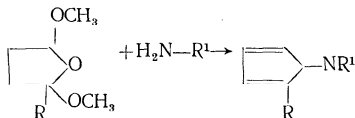
Наряду с этим было открыто новое направление реакции электролитического алкоксилирования, имеющее место у фурановых спиртов, содержащих гидроксил в положении-3. Последние при электролизе претерпевают интрамолекулярное алкоксилирование, сопровождающееся циклизацией и приводящее к образованию спироциклических систем ряда 1,6-диоксаспиро (4,4) нонана. Структура полученных указанным путем спироциклических соединений подтверждается их превращением при каталитическом гидрировании в известные ранее 1,6-диоксаспиро (4,4) нонаны (15). Все это может быть пояснено нижеследующей схемой превращений 1-(α -фурил) пропанола-3:



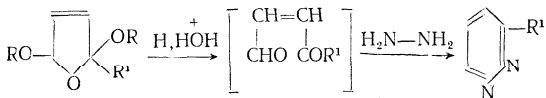
Диалкоксидигидрофурановые соединения, так же, как и получающиеся из них при гидрировании диалкокситетрагидрофурановые соединения, будучи по своей природе циклическими ацетальми, устойчивы к действию щелочей; вместе с тем в кислой среде они легко подвергаются гидролитическому расщеплению с образованием весьма реакционноспособных 1,4-дикарбонильных веществ жирного ряда.

Диалкоксидигидро- и диалкокситетрагидрофурановые соединения могут служить удобным исходным материалом для синтеза разнообразных азотистых гетероциклов и соединений ароматического характера.

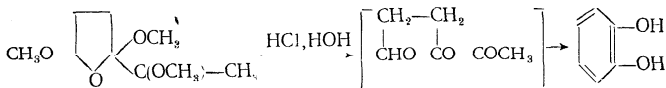
Так например, при взаимодействии аммиака и первичных аминов с диалкокситетрагидрофуранами образуются пиррол и его N-замещенные производные (16).



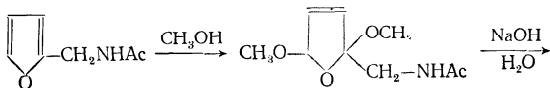
При действии гидразина на продукты гидролиза 2,5-диалкоксидигидрофурановых веществ возникает пиридазин и его производные (17).

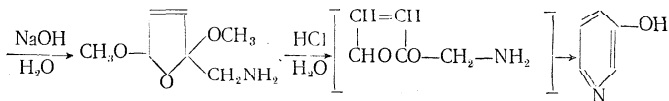


Ароматические соединения образуются при гидролизе некоторых диалкокситетрагидрофуранов. Например, пирокатехин получают из 2,5-диметокси-2-(α , α -диметоксиэтил) тетрагидрофурана с выходом 49% (18)



Существует ряд путей для синтеза различных производных пиридина, в том числе 3-пиридинола, 2- и 5-метил-3-пиридинолов, пиридоксина (19, 20, 21). Нижеследующая схема дает представление о подобных превращениях:





Известны успешные опыты по синтезу 6-гидрокситропанона (22), производных тетрагидропирана (23) и т. д.

Все это показывает весьма значительные препаративные возможности, открывающиеся при использовании алкоксилированных фуранов.

Ниже приводится ряд примеров алкоксилирования различных фурановых веществ, а также гидрирования продуктов реакции.

ЭЛЕКТРОЛИЗЕР ДЛЯ АЛКОКСИЛИРОВАНИЯ ФУРАНОВЫХ ВЕЩЕСТВ (14)

Электролизер состоит из никелевого катода, двух цилиндров, вставленных один в другой (внешний — диаметром 46 мм и высотой 230 мм; внутренний — диаметром 26—27 мм и высотой 148 мм), и угольного анода (диаметр 18 мм и высота 250 мм).

Устройство — см. рис. 1.

Источником тока служат или батареи аккумуляторов или выпрямитель типа ВСА-5, подключенный к электросети. Количество электричества, прошедшее через раствор, определяют с помощью медного кулономера.

В качестве охлаждающей смеси используют бутиловый или изобутиловый спирты, в которые добавляют твердую углекислоту до достижения необходимой температуры в электролизере. В дальнейшем температуру поддерживают на заданном уровне посредством периодического добавления твердой углекислоты.

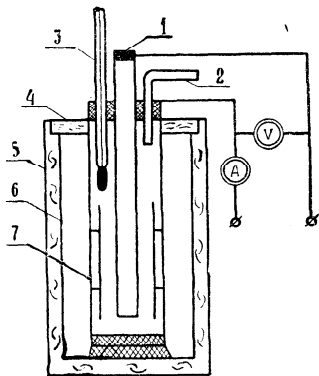


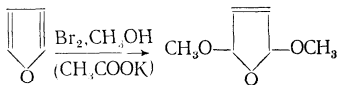
Рис. 1.

1. Угольный анод. 2. Газоотводная трубка.
3. Термометр. 4. Крышка. 5—6. Сосуд с охлаждающей смесью. 7. Никелевый катод.

2,5-ДИМЕТОКСИ-2,5-ДИГИДРОФУРАН

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$

М. в. 130,14



Получение (21)

В трехгорлую колоу, снабженную механической мешалкой и термометром, капальной воронкой, помещают 104 г ацетата калия, растворенного в 250 мл метилового спирта. При размешивании раствор охлажда-

ют до температуры ниже -7° , после чего прибавляют 36 мл свежеперегнанного фурана. Затем из капельной воронки приливают раствор 25 мл брома в 300 мл метилового спирта с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше -7° (примечание 1). При прибавлении брома наблюдается образование белого осадка бромистого калия. После прибавления брома перемешивание продолжают еще час, сливают раствор с осадка и прибавляют насыщенный раствор хлористого кальция, затем экстрагируют 4—5 раз эфиром. Соединенный эфирный раствор промывают несколько раз насыщенным раствором поташа и сушат прокаленным поташом. Эфир отгоняют и остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию в пределах $71-75^{\circ}$ при 23 мм; выход 60% теоретического.

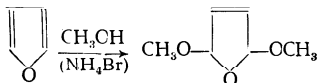
Примечания: 1. Необходимая температура реакционной смеси поддерживается с помощью бани с охлаждающей смесью.

2. Описываемый метод представляет несколько измененный способ Н. Клаусон-Кааса.

2,5-ДИМЕТОКСИ-2,5-ДИГИДРОФУРАН

$C_6H_{10}O_3$

М. В. 130,14



Получение (5, 14)

Смешивают 34,0 г (0,5 моля) фурана, 220 мл метанола, 5 г (0,051 моля) бромистого аммония и раствор выливают в электролизер, охлаждают до -14° и подвергают электролизу в течение 6—7 часов.

Через реакционную смесь пропускают ток силой 3,9—3,8 ампера и напряжением 6—12 вольт. По окончании электролиза слегка желтоватую жидкость выливают в метилат натрия (примечание). Затем из колбы с высоким дефлегматором (или с помощью колонки с Гемпелевской насадкой) отгоняют метанол и аммиак на водяной бане. При этом выпадает осадок бромистого натрия. Осадок отфильтровывают и промывают на фильтре небольшими порциями эфира, которые добавляют к фильтрату. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют из колбы с низким дефлегматором (5 см) на песчаной бане.

Собирают фракцию с т. кип. $158-160^{\circ}$

Выход 78% от теоретического.

Свойства

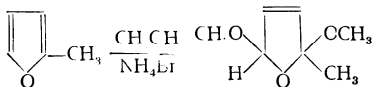
2,5-диметокси-2,5-дигидрофуран — бесцветная жидкость, темнеющая при хранении, с своеобразным запахом. Хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле. Т. кип. $158-160^{\circ}$, n_D^{20} 1,4352

Примечание. Раствор метилата натрия готовят посредством растворения 1,2 г (0,052 моля) металлического натрия в 20 мл метанола.

2,5-ДИМЕТОКСИ-2,5-ДИГИДРОСИЛЬВАН

$C_7H_{12}O_3$

М. В. 144,15



Получение(9, 14)

Смешивают 41,0 г (0,5 моля) свежеперегнанного силывана (т. кип. 63,5—64,0°), 265 мл метанола, 5 г (0,051 моля) бромистого аммония и раствор выливают в электролизер, охлаждают до —18° и подвергают электролизу до тех пор, пока через раствор не пройдет 21 ампер-час.

Через реакционную смесь пропускают ток силой 3,5—2,5 ампера и напряжением 6—18 вольт. После окончания электролиза раствор становится светло-желтым. К раствору прибавляют метилат натрия (примечание) и с помощью колонки с гемпелевской насадкой отгоняют метанол и аммиак на водяной бане. При этом выпадает осадок бромистого натрия. Осадок отфильтровывают и промывают на фильтре небольшими порциями эфира, который добавляют к фильтрату. Затем эфир отгоняют, а остаток перегоняют из колбы с низким дефлегматором (5 см) на песчаной бане. Отбирают фракцию с т. кип. 158—160° при атм. давлении. Выход 67% от теоретического.

Свойства

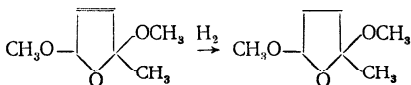
2,5-Диметокси-2,5-дигидросилыван — слегка желтоватая жидкость, желтеющая при хранении, с своеобразным, резким запахом. Хорошо растворяется в спирте, эфире, бензоле, диоксане. Т. кип. 158—160°, n_D^{20} 1,4289.

Примечание. Способ приготовления метилата натрия—см. примечание к методике получения 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана.

2, 5 - ДИМЕТОКСИТЕТРАГИДРОСИЛЫВАН

$C_7H_{14}O_3$

М. В. 146,17



Получение (24, 14).

12 г свежеперегнанного 2,5-диметокси-2,5-дигидросилывана, 18 мл метанола и 1 г никеля Ренея помещают во вращающийся стальной автоклав емкостью 150 мл. Перед началом гидрирования автоклава дважды промывают водородом. Начальное давление водорода 60—40 атм., температура 60°. Гидрирование заканчивается после поглощения рассчитанного количества водорода. По окончании гидрирования катализатор выгружают из автоклава, катализатор отфильтровывают, а метанол отгоняют на водяной бане. Остаток перегоняют в вакууме при 19 мм; собирают фракцию с т. кип. 52—54°. Выход 67% теоретического.

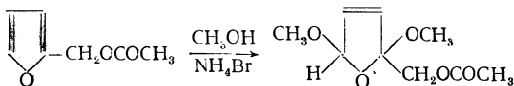
Свойства.

2,5-диметокситетрагидросилыван — бесцветная жидкость, с характерным запахом. Растворяется в метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле. Т. кип. 52—54° при 19 мм, n_D^{20} 1,4172, d_4^{20} 0,9856.

АЦЕТАТ 2,5-ДИМЕТОКСИ-2,5-ДИГИДРОФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА

$C_9H_{14}O_5$

М. В. 202,20



Получение (9, 14)

Смешивают 50 г (0,35 моля) свежеперегнанного ацетата фурфурилового спирта, 230 мл метанола, 5 г (0,051 моля) бромистого аммония и раствор выливают в электролизер. Охлаждают до -13° и подвергают электролизу до тех пор, пока через раствор не пройдет 18—20 ампер-часов.

Через реакционную смесь пропускают ток силой 3,5—2,5 ампера и напряжением 6—11 вольт. После окончания электролиза к слегка желтоватой жидкости прибавляют раствор метилата натрия (примечание). На водяной бане при уменьшенном давлении отгоняют метанол и аммиак. При этом выпадает осадок бромистого натрия. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшими порциями эфира. Эфир отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют в вакууме при 12 мм, собирая фракцию 118—120°. Выход 68—70% теоретического.

Свойства

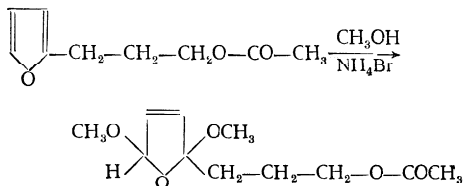
Ацетат 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурфурилового спирта — бесцветная жидкость, желтеющая при длительном стоянии. Растворяется в метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле. Т. кип. 118—120° при 12 мм; n_D^{20} 1,4458.

Примечание. Способ приготовления метилата натрия — см. примечание к методике получения 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана.

АЦЕТАТ 2,5-ДИМЕТОКСИ-2,5-ДИГИДРОФУРИЛПРОПАНОЛА

$C_{11}H_{18}O_6$

М. В. 230,25



Получение (14)

Смешивают 50 г (0,3 моля) свежеперегнанного ацетата 1-(α -фурил)-пропанола-3, 230 мл метанола, 5 г (0,051 моля) бромистого аммония и раствор выливают в электролизер. Охлаждают содержимое электролизера до -14° и подвергают электролизу до тех пор, пока через раствор не пройдет 23 ампер-часа.

Через реакционную смесь пропускают ток силой 3,7—2,5 ампера и напряжением 5-15 вольт. По окончании электролиза к реакционной массе прибавляют метилат натрия (примечание) и на водяной бане при умень-

пешенном давлении отгоняют метанол и аммиак. Мазеобразный остаток экстрагируют 300 мл эфира. Выпавший осадок бромистого натрия отфильтровывают, промывают несколько раз небольшими порциями эфира и эфирные вытяжки соединяют. Эфир отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют в вакууме при 1 мм, собирая фракцию с т. кип. 105—105,5°. Выход 46—48% теоретического.

Свойства

Апетат 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурилпропанола — бесцветная жидкость, не темнеющая при хранении, с характерным запахом. Хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле, диоксане.

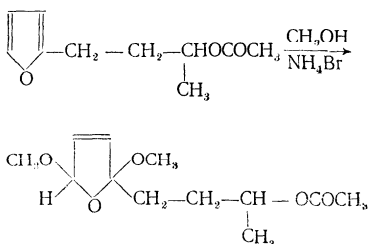
Т. кип. 105—105,5° при 1 мм; n_D^{20} 1,4578; d_4^{20} 1,105.

Примечание. Способ приготовления метилата натрия — см. примечание к методике получения 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана.

АЦЕТАТ 2,5-ДИМЕТОКСИ-2,5-ДИГИДРОФУРИЛБУТАНОЛА-3.

$C_{12}H_{20}O_5$

М. В. 244,28



Получение (14)

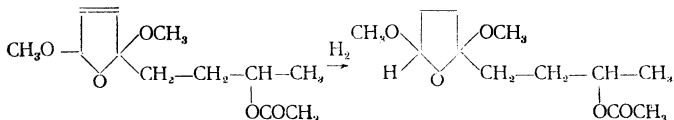
Смешивают 49,9 г (0,27 моля) свежеперегнанного ацетата 1-(α -фурил)-бутанола-3, 250 мл метанола, 5 г (0,051 моля) бромистого аммония и раствор выливают в электролизер, охлаждают до -12° и подвергают электролизу в течение 10 часов.

Для этого через реакционную смесь пропускают ток силой 3,5—1,8 ампера и напряжением 6—30 вольт. После окончания электролиза к геммо-желтому раствору прибавляют метилат натрия (примечание). На водяной бане при уменьшенном давлении отгоняют метанол и аммиак, выпавший при этом осадок бромистого натрия отфильтровывают, промывают на фильтре несколько раз небольшими порциями эфира, которые прибавляют к фильтрату. Эфир отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют в вакууме при 7 мм давления. Собирают фракцию с т. кип. 133—134°. Выход 67—68% теоретического.

Свойства

Ацетат 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурилбутанола-3 — бесцветная жидкость с т. кип. 133—134° при 7 мм; n_D^{20} 1,4526; d_4^{20} 1,0743. Растворяется в этиловом и метиловом спиртах, эфире, бензоле.

Примечание. Способ приготовления метилата натрия — см. примечание к методике получения 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана.



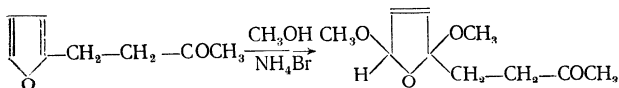
Получение (14).

19,9 г свежеперегнанного ацетата 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурил-бутанола-3, 20 мл метанола и 1 г никеля Ренея помещают в стальной вращающийся автоклав емкостью 150 мл. Начальное давление водорода 100—120 атм.; температура 30°. Гидрирование заканчивают по поглощению 2,5—3,0 литров водорода. Катализатор выгружают из автоклава и отфильтровывают от катализатора. Метанол отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют под вакуумом, отбирая фракцию с т. кип. 142—143° при 6 мм. Выход 84—85% теоретического.

Свойства

Ацетат 2,5-диметокситетрагидрофурилбутанола-3 — бесцветная жидкость, слегка желтеющая при хранении. Хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле. Т. кип. 142—143° при 6 мм; n_D^{20} 1,4420, d_4^{20} 1,0472.

2,5-ДИМЕТОКСИ-2,5-ДИГИДРОФУРИЛБУТАНОН-3



Получение (14)

Смешивают 55 г (0,39 моля) свежеперегнанного 1-(α -фурил)-бутанола-3, 250 мл метанола, 5 г (0,051 моля) бромистого аммония и раствор выливают в электролизер, охлаждают до -13° и подвергают электролизу в течение 7,5 часов.

Для этого через реакционную смесь пропускают ток силой 3,5—3 ампера напряжением 5—14 вольт. После окончания электролиза раствор коричневого цвета выливают в метилат натрия (примечание). Метанол и аммиак отгоняют на водяной бане при уменьшенном давлении, остаток экстрагируют эфиром (300 мл). Выпавший осадок бромистого натрия отфильтровывают, эфир отгоняют и остаток перегоняют в вакууме при 2 мм, собирая фракцию с т. кип. 103—104°.

Выход 51—52% теоретического.

Свойства

2,5-диметокси-2,5-дигидрофурилбутанон — слегка желтоватая жидкость, темнеющая при хранении. Хорошо растворяется в метиловом

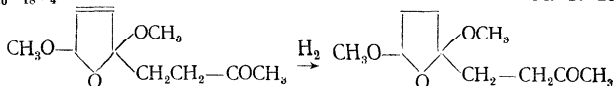
и этиловом спиртах, эфире, бензоле. Т. кип. 103—104° при 2 мм; n_D^{20} 1,4568; d_4^{20} 1,077.

Примечание. Способ получения метилата натрия—см. примечание к методике получения 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана.

2,5-ДИМЕТОКСИТЕТРАГИДРОФУРИЛБУТАНОН-3

$C_{10}H_{18}O_4$

М. в. 202,23



Получение (14)

20 г свежеперегнанного 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурилбутанона, 20 мл метанола и 1,5 г никеля Ренея помещают в стальной вращающийся автоклав емкостью 150 мл. Перед началом гидрирования автоклав дважды промывают водородом. Начальное давление водорода 50—75 атм; температура комнатная. Гидрирование заканчивают после поглощения рассчитанного на восстановление одной двойной связи количества водорода (2,55 л). После окончания гидрирования катализат выгружают из автоклава, отфильтровывают катализатор и отгоняют метанол на водяной бане при уменьшенном давлении. Остаток перегоняют в вакууме при 4 мм, собирая фракцию с т. кип. 124,5—126,5°. Выход 54—55% теоретического.

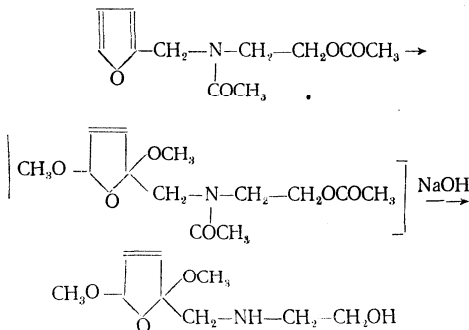
Свойства

2,5-диметокситетрагидрофурилбутанон — желтоватая жидкость, хорошо растворимая в метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле, диоксане. Т. кип. 124,5—126,5° при 4 мм; n_D^{20} 1,4432; d_4^{20} 1,040.

2,5-ДИМЕТОКСИ-2,5-ДИГИДРОФУРФУРИЛАМИНОЭТАНОЛ

$C_9H_{17}O_4N$

М. в. 203,22



Получение (14)

Смешивают 50 г (0,22 моля) свежеперегнанного ацетата N-ацетофурфуриламиноэтанола, 230 мл метанола, 5 г (0,051 моля) бромистого аммония и раствор выливают в электролизер, охлаждают до —14° и подвергают

электролизу до тех пор, пока через раствор не пройдет 16 ампер-часов.

Через реакционную смесь пропускают ток силой 3,5—2,3 ампера и напряжением 6—11 в. После окончания электролиза слегка желтоватую жидкость выливают в раствор метилата натрия (приготовленный из 1,2 г металлического натрия и 20 мл метанола) и затем на водяной бане отгоняют метанол, причем одновременно удаляется и аммиак. К остатку приливают 250 мл 3N раствора NaOH, и смесь нагревают в колбе Кьельдаля с обратным холодильником в течение 20 часов.

Затем жидкость трижды экстрагируют хлороформом (порциями по 50 мл) и сушат экстракт прокаленным поташем. Хлороформ отгоняют на водяной бане под уменьшенным давлением, остаток перегоняют в вакууме. Отбирают фракцию с т. кип. 120—122° при 1,5 мм. Выход 53—55% теоретического.

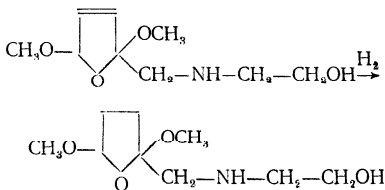
Свойства

2,5-диметокси-2,5-дигидрофурфуриламиноэтанол представляет собой густую маслообразную бесцветную жидкость. Хорошо растворяется в спирте, хлороформе, бензоле. Т. кип. 120—122° при 1,5 мм. n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 1,134. При проведении гидролиза в кислой среде в присутствии 2,4-динитрофенилгидразина образуется бис-2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 190—192° (с разложением).

2, 5-ДИМЕТОКСИТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛАМИНОЭТАНОЛ

$C_9H_{19}O_4N$

М. в. 205,2

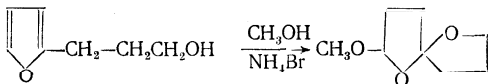


Получение (14)

20 г свежеперегнанного 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурфуриламиноэтанола, 20 мл метанола и 1,5 г никеля Ренея помещают во вращающийся стальной автоклав емкостью 150 мл. Перед началом гидрирования автоклав дважды промывают водородом. Начальное давление водорода 60—100 атм.; температура 40°. Гидрирование заканчивается после поглощения одного моля водорода на моль вещества, что определяется по спаду давления в автоклаве. По окончании гидрирования катализатор выгружают из автоклава, катализатор отфильтровывают, метанол отгоняют на водяной бане. Остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 124,5—125° при 1,5 мм. Выход 86—87% теоретического.

Свойства

2,5-диметокситетрагидрофурфуриламиноэтанол представляет собой очень густую маслянистую бесцветную жидкость, не темнеющую при хранении. Растворяется в метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле, диоксане. Т. кип. 124,5—125° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 1,115.



Получение (15)

58 г (0,46 моля) свежеперегнанного 1-(α -фурил)-пропанола-3 и 5 г (0,051 моля) бромистого аммония растворяют в 230 мл метилового спирта. Раствор выливают в электролизер, охлаждают до -12° и подвергают электролизу в течение 9 часов. Через реакционную смесь пропускают ток силой 4—3,5 ампера и напряжением 9—25 вольт. После окончания электролиза к раствору, ставшему слегка желтоватым, прибавляют метилат натрия (как обычно). На водяной бане при уменьшенном давлении отгоняют метанол и аммиак, выпавший при этом осадок бромистого натрия отфильтровывают и промывают несколько раз хлороформом. Затем хлороформ отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют в вакууме при 10 мм, собирая фракцию с т. кип. $83-85^\circ$. Полученная фракция подвергалась ректификации на вакуумной колонке эффективностью 12 т. т. Выход 38 г—53%.

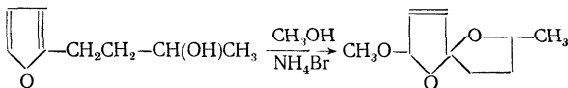
Свойства

2-метокси-1,6-диоксаспиро (4,4) нонен-3—бесцветная, легкоподвижная жидкость со своеобразным запахом. Хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, бензоле, хлороформе. Т. кип. $83-83,5^\circ$ при 10 мм; n_D^{20} 1,4650 — 1,4652; d_4^{20} 1,1093.

2-МЕТОКСИ-7-МЕТИЛ-1, 6-ДИОКСАСПИРО (4,4) НОНЕН-3



М. в. 170,2



Получение (15)

Смешивают 58 г (0,41 моля) свежеперегнанного 1-(α -фурил)-бутанола-3, 250 мл метанола, 5 г (0,051 моля) бромистого аммония, выливают раствор в электролизер, охлаждают до 12° и подвергают электролизу в течение 8,5 часов.

Через реакционную смесь пропускают ток силой 3,5—4 амп. и напряжением 8—13 вольт.

После окончания электролиза слегка желтоватую жидкость выливают в раствор метилата натрия, полученного растворением 1,2 г металлического натрия в 20 мл метанола. На водяной бане при уменьшенном давлении отгоняют метанол и аммиак, выпавший при этом осадок бромистого натрия отфильтровывают и промывают на фильтре небольшими порциями эфира, который прибавляют к фильтрату. Эфир отгоняют на водяной бане, остаток подвергают ректификации на вакуумной колонке эффективностью 12 т. т.

Выход 61,04 г — 76% теоретического.

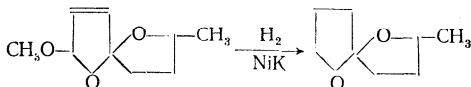
Свойства

2-Метокси-7-метил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонен-3 — бесцветная, легко подвижная жидкость с характерным, весьма приятным запахом, не темнеющая при хранении. Хорошо растворяется в этиловом и метиловом спиртах, эфире, бензоле. Т. кип. 72,5—73° при 5 мм; n_D^{20} 1,4572—75; d_4^{20} 1,0587.

2-МЕТИЛ-1,6-ДИОКСАСПИРО (4,4) НОНАН

$C_8H_{14}O_2$

М. в. 142,19



Получение (15)

20 г свежеперегнанного 2-метокси-7-метил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонена-3, 20 мл абсолютного этилового спирта и 2 г никеля на кизельгуре помещают в стальной вращающийся автоклав емкостью 150 мл. Начальное давление водорода 100—120 атм., температура 100°.

По окончании гидрирования катализатор выгружают из автоклава и отфильтровывают от катализатора. Растворитель отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют при атмосферном давлении с помощью колонки Видмера. Т. кип. 162—164°. Выход 43—45% теоретического.

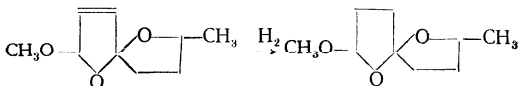
Свойства

2-Метил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонан — легкоподвижная жидкость с характерным запахом. Хорошо растворим в метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле. Т. кип. 162—164° при атм. давлении n_D^{20} 1,4427; d_4^{20} 0,9911.

2-МЕТОКСИ-7-МЕТИЛ-1,6-ДИОКСАСПИРО-(4,4)-НОНАН

$C_{10}H_{18}O_2$

Мол. вес 172,22



Получение (15)

20,0 г 2-метокси-7-метил-1,6-диоксаспиро(4,4)-нонена-3, 20 мл абсолютного этилового спирта и 1,5 г никеля Реня помещают в стальной вращающийся автоклав емкостью 150 мл.

Начальное давление водорода 100—120 атм., температура комнатная. Гидрирование заканчивают после поглощения 3 л водорода, что определяют по спаду давления в автоклаве. После окончания гидрирования катализатор выгружают из автоклава, отфильтровывают катализатор, растворитель отгоняют на водяной бане. Остаток перегоняют в вакууме при 10 мм.

Выход 9,0 г — 82% теоретического.

Свойства

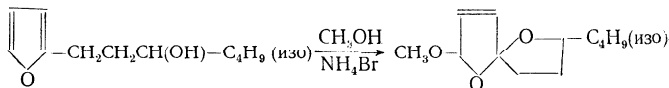
2-Метокси-7-метил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонан представляет собой бесцветную, легкоподвижную жидкость с характерным запахом. Хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле.

Т. кип. 73—74° при 10 мм; n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 1,026.

2-МЕТОКСИ-7-ИЗОБУТИЛ-1,6-ДИОКСАСПИРО (4,4) НОНЕН-3

Мол. вес 212,28

$C_{12}H_{20}O_3$



Получение (15)

40,0 г (0,22 моля) 1-(α -фурил)-гептанола-3 и 5,0 г (0,051 моля) бромистого аммония растворяют в 230 мл метилового спирта. Раствор выливают в электролизер, охлаждают до —14° и подвергают электролизу в течение 5 часов.

Через электролизер пропускают ток силой 4—2,5 а и напряжением 11—32 в.

После окончания электролиза раствор переносят из электролизера в колбу и добавляют к нему метилат натрия (1,2 г металлич. натрия в 20 мл метанола). На водяной бане при уменьшенном давлении отгоняют метанол и аммиак, выпавший осадок бромистого натрия отфильтровывают и промывают на фильтре несколько раз хлороформом (150 мл).

Хлороформ отгоняют на водяной бане, остаток подвергают вакуумной перегонке при 2 мм, собирая фракцию, кипящую при 81—82°.

Выход 35 г—75% теоретического.

Свойства

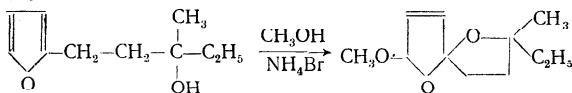
2-Метокси-7-изобутил-1,6-диоксаспиро(4,4)-нонен-3 представляет собой бесцветную, легкоподвижную жидкость. Хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, хлороформе, бензоле.

Т. кип. 81—82° при 2 мм; n_D^{20} 1,4570. d_4^{20} 1,0015.

2-МЕТОКСИ-7-МЕТИЛ-7-ЭТИЛ-1,6- ДИОКСАСПИРО (4,4) НОНЕН-3

Мол. вес 198,24

$C_{11}H_{18}O_3$



Получение (15)

50,0 г (0,3 моля) свежеперегнанного 1-(α -фурил)-3-метил-пентанола-3 и 5,0 г (0,051 моля) бромистого аммония растворяют в 220 мл метилового спирта. Раствор выливают в электролизер, охлаждают до —12° и подвергают электролизу в течение 6 часов, пропуская через электролизер ток силой 2,5 а и напряжением 11—38 в.

По окончании электролиза раствор из электролизера переносят в колбу и прибавляют метилат натрия (1,2 г металлического натрия в 20 мл метанола).

При уменьшенном давлении на водяной бане отгоняют метанол и аммиак. Выпавший осадок бромистого натрия отфильтровывают и промывают на фильтре несколькими порциями (200 мл) эфира.

После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме при 7 мм, собирая фракцию с т. кип. 90—98°. Для получения более чистого продукта эта фракция подвергалась повторной ректификации на вакуумной колонке эффективностью 12 т. т.

Выход 40,0 г — 65% теоретического.

Свойства

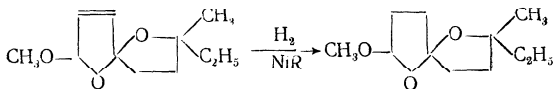
2-Метокси-7-метил-7-этил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонен-3 представляет собой бесцветную, легкоподвижную с характерным запахом жидкость, слегка желтеющую при хранении. Хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле, хлороформе.

Т. кип. 92,5—93° при 6 мм; n_D^{20} 1,4563, d_4^{20} 1,0204.

2-МЕТОКСИ-7-МЕТИЛ-7-ЭТИЛ-1,6-ДИОКСАСПИРО (4,4) НОНАН.

$C_{11}H_{20}O_3$

М. в. 200,27



Получение (15).

В автоклав емкостью 150 мл загружают 11,0 г свежеперегнанного 2-метокси-7-метил-7-этил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонена-3, 20 мл абсолютного этилового спирта и 2 г никеля Ренея.

Начальное давление водорода 90 атм., температура комнатная (15—20°).

Гидрирование заканчивается по поглощению 1,5 л водорода. После окончания гидрирования катализатор выгружают из автоклава; катализатор отфильтровывают. Растворитель отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют в вакууме при 10 мм.

Выход 8,8 г — 79% теоретического.

Свойства

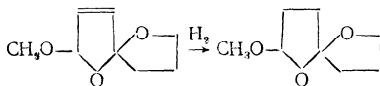
2-Метокси-7-метил-7-этил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонан представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость. Хорошо растворяется в спирте, эфире, бензоле.

Т. кип. 88—89° при 10 мм: n_D^{20} 1,4447. d_4^{20} 0,9951.

2-МЕТОКСИ-1,6-ДИОКСАСПИРО (4,4) НОНАН

$C_8H_{14}O_3$

Мол. вес 158,19



Получение (15)

12,0 г 2-Метокси-1,6-диоксаспиро (4,4) нонена-3, 20 мл абсолютного этилового спирта и 1,5 г никеля Ренея помещают в стальной вращающийся автоклав емкостью 150 мл.

Начальное давление водорода 90—110 атм., температура 15—20°. Гидрирование заканчивают по поглощению 2 л водорода, что определяют по спаду давления в автоклаве.

После окончания гидрирования катализатор выгружают из автоклава, отфильтровывают катализатор. Растворитель отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют в вакууме при 14 мм.

Выход 10,0 г—82% теоретического.

Свойства

2-Метокси-1,6-диоксаспиро (4,4) нонан представляет собой бесцветную, легкоподвижную жидкость с характерным запахом. Хорошо растворяется в спирте, эфире, бензоле.

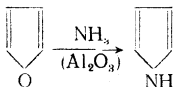
Т. кип. 77—78° при 14 мм; n_D^{20} 1,4471, d_4^{20} 1,071

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Clauson — Kaas, Acta Chem. Scand. 1, (1947) № 4, 379
2. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, J. Facstorp, Acta Chem. Scand. 2, (1948), 109
3. N. Elming, Acta Chem. Scand. 6, (1952), № 4, 578
4. N. Elming, Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand. 6, (1952), № 4, 535
5. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, Clens, Acta Chem. Scand. 6, (1952), № 4, 531
6. N. Clauson-Kaas, Tyle, Acta Chem. Scand. 6, (1952), № 5, 667
7. N. Clauson-Kaas, L. Tyle, Acta Chem. Scand. 6, (1952), № 6, 962
8. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, P. Dietrich, Acta Chem. Scand. 6, (1952), № 4, 545
9. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, Acta Chem. Scand. 6, (1952), № 4, 551
10. N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand. 6, (1952), № 4, 556
11. N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand. 6, (1952), № 4, 569
12. N. Elming, Acta Chem. Scand. 6, (1952), № 4, 572
13. N. Clauson-Kaas, P. Nedenskov, Acta Chem. Scand. 9, (1955), № 1, 14
14. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, Уч. зап. СГУ 71, 135 (1950)
15. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, ДАН СССР, 126, 99 (1959)
16. N. Elming, N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand., 6, (1952), № 6, 867
17. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, Acta Chem. Scand. 1, (1947), № 7, 319
18. J. Nielsen, N. Elming, N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand. 9, (1955), 9
19. N. Clauson-Kaas, N. Elming, Tyle, Acta Chem. Scand., 9, (1955), 1
20. N. Clauson-Kaas, P. Nedenskov, Acta Chem. Scand., 9, (1955), 14
21. J. Nielsen, N. Elming, N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand. 9, (1955), 9
22. N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand., 8, (1954), N 7, 1295
23. N. Clauson-Kaas, P. Dietrich, J. Nielsen, Acta Chem. Scand., 7, (1953), № 5, 845
24. N. Elming, N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand., 6, (1952), № 6, 867

10. РАСЩЕПЛЕНИЕ ФУРАНОВОГО ЦИКЛА

Важнейшие и наиболее типичные случаи расщепления фуранового цикла, в том числе и приводящего в конечном итоге к замещению эфирного кислорода фуранового цикла на другие атомы, достаточно обстоятельно были рассмотрены ранее (см. часть I). Приведенные ниже примеры дают возможность познакомиться с препаративными условиями некоторых из подобных реакций.



Получение (1, 2)

5 г фурана (примечание 1) проводят со скоростью 5—6 капель в минуту в сильном токе аммиака (примечание 2) через трубку, наполненную мелкими кусочками непрокаленной окиси алюминия (примечание 3) при 450°. Длина слоя катализатора 40 см (примечание 4). Приемник охлаждают охлаждающей смесью или (лучше) твердой углекислотой со спиртом. Катализат, состоящий из двух слоев: темного маслянистого и водного, насыщают твердым КОН и экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку тщательно промывают водой и сушат сплавленным КОН. После отгонки эфира остаток перегоняют из колбы Вюрца. Собирают пиррол при 130—131°. Выход 1,55 г (30% теоретического).

Свойства.

Пиррол — бесцветная жидкость с характерным запахом, т. кип. 130—131° (761 мм), n_D^{20} 1,5085, d_4^{20} 0,9691. Растворим в этиловом спирте, эфире.

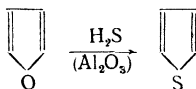
Примечания: 1. Для реакции пригоден без дальнейшей очистки фуран, полученный из пиррослизевой кислоты.

2. Аммиак подается из баллона и предварительно промывается концентрированным раствором КОН.

3. Можно применять продажную Al₂O₃ для хроматографии.

4. Перед опытом катализатор медленно нагревают в токе воздуха, азота или водорода до прекращения выделения воды.

ТИОФЕН



Получение (3).

10 г фурана проводят со скоростью 6 капель в минуту в сильном токе сероводорода через трубку, наполненную мелкими кусочками непрокаленной окиси алюминия (примечание 1) при температуре 400°. Приемник охлаждают охлаждающей смесью.

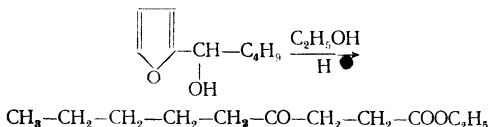
Катализат состоит из двух слоев: водного и маслянистого. Экстрагируют продукт эфиром и эфирную вытяжку (после промывки водой) сушат сплавленным КОН. Отгоняют из колбочки с дефлегматором эфир, а затем при 84° собирают тиофен.

Выход 4,6 г (37% теоретического).

Свойства

Тиофен — жидкость с т. кип. 84°; n_D^{20} 1,5246, d_4^{20} 1,0617.

Примечание. Оптимальная длина слоя катализатора — 72 см. См. также примечание 3 к описанию синтеза пиррола.



Получение (4, 5)

28 г α -фурил-н-бутилкарбинола растворяют в 100 мл свежеприготовленного 0,4-проц. раствора хлористого водорода в абсолютном спирте (примечание 1). При этом наблюдается разогревание реакционной смеси и окрашивание ее в темный цвет. Реакционную смесь нагревают в колбе с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, на кипящей водяной бане в течение 3—4 часов, после чего заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют $\frac{2}{3}$ этилового спирта. Остаток выливают в 40 мл насыщенного раствора поташа, образовавшийся маслянистый слой экстрагируют эфиром, встряхивая смесь 3—4 раза с порциями эфира по 20—30 мл. Эфирный экстракт промывают водой и сушат прокаленным поташем. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме из колбы с елочным дефлегматором длиной 30—40 см. Т. кип. этилового эфира 4-кетонанановой кислоты 107—108° (4 мм). Выход этилового эфира 4-кетонанановой кислоты 16 г, или 44% теоретического.

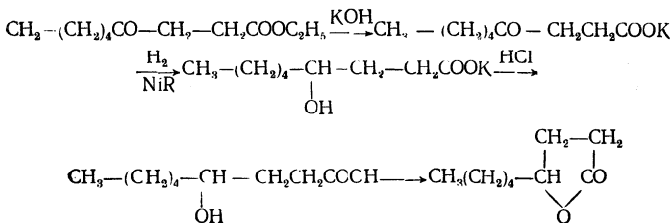
Свойства.

Этиловый эфир 4-кетонанановой кислоты — бесцветная жидкость с т. кип. 107—108°/4 мм, n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 1,9531. Легко растворяется в спирте, эфире, бензоле, почти нерастворим в воде. При кипячении в течение 2—3 часов на водяной бане со спиртовым раствором калиевой щелочи омыляется в 4-кетонанановую кислоту, которая выделяется при подкислении реакционной смеси. Выход 93—95% теоретического.

Примечание. 1. 0,4-проц. раствор хлористого водорода в абсолютном спирте готовится насыщением некоторого количества абсолютного спирта хлористым водородом и разбавлением полученного концентрированного раствора абсолютным спиртом до необходимой концентрации.

2. Этим методом могут быть получены: этиловый эфир изоамиллевулиновой кислоты, этиловый эфир н-гексиллевулиновой кислоты (5).

(н-АМИЛ) БУТИРОЛАКТОН (НОНАЛАКТОН)



Получение (5)

10 г этилового эфира 4-кетонановой кислоты, 3 г едкого кали и 30 мл воды нагревают при постоянном перемешивании на водяной бане до полного растворения эфира (2—3 часа). Раствор переносят во вращающийся автоклав 0,15 л и добавляют 1,5 г никеля Ренея. Гидрирование ведут при температуре 60—100° и давлении водорода 60—70 атмосфер. За три часа поглощается около 1,35 литра водорода; автоклав разгружают, отфильтровывают катализатор, катализат подкисляют соляной кислотой до кислой реакции по конго. Выделившуюся маслообразную жидкость экстрагируют эфиром, для чего подкисленный катализат встряхивают 3 раза с порциями эфира по 20 мл. Эфирный экстракт промывают водой, сушат прокаленным сульфатом натрия, эфир отгоняют на водяной бане, а остаток подвергают вакуумной перегонке.

В процессе перегонки в вакууме происходит лактонизация γ -оксинановой кислоты. Выход γ -(н-амил) бутиролактона — 7,1 г (92,2% теоретического).

Свойства

γ -(н-Амил)-бутиролактон — прозрачная, бесцветная жидкость с кокосовым запахом, т. кип. 134—135°/12 мм; n_D^{20} 1,4468, d_4^{20} 0,9662.

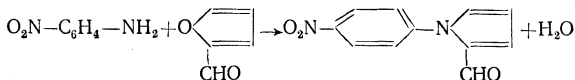
Лактон легко растворим в обычных органических растворителях (эфире, спирте, бензоле и т. д.), растворяется также в растворе едких щелочей и концентрированной соляной кислоте; с водным аммиаком взаимодействует, образуя амид 4-оксинановой кислоты — белые кристаллы с т. пл. 86—87°.

Примечание. Этим методом могут быть получены и другие γ -алкилбутиролактоны. Например, γ -изогексилбутиролактон и γ -(н-гептил)-бутиролактон (5).

1-(п-НИТРОФЕНИЛ)-ПИРРОЛАЛЬ-2



М. в. 216,19



Получение (6, 7)

14 г (0,101 моля) п-нитроанилина помещают в литровую колбу, снабженную обратным холодильником и растворяют при нагревании в 200 мл метилового спирта. К теплomu раствору приливают 5 г (0,05 моля) свежеперегнанного фурфурола (примечание 1) и 9 г 10-проц. соляной кислоты (примечание 2), а затем медленно, хорошо перемешивая, вливают 200 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 2—3 часов. По охлаждении из раствора выкристаллизовывается 1-(п-нитрофенил)-пирролаль-2 в виде почти бесцветных игл. Кристаллы отсасывают, промывают на фильтре небольшим количеством метилового спирта и сушат на воздухе. Альдегид достаточно чист для большин-

ства целей. Выход альдегида 11 г (99% от теоретического). Для очистки его можно дополнительно переосадить из ацетона водой.

Свойства

1-(п-Нитрофенил)-пирролаль-2 кристаллизуется в виде бесцветных игл; температура плавления 170—171°. Хорошо растворим в эфире, ледяной уксусной кислоте, ацетоне. Плохо растворим в метиловом и этиловом спиртах, нерастворим в воде. При хранении не изменяется.

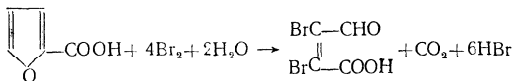
Примечания: 1. Необходимо применять для синтеза только свежеперегнанный фурфурол, иначе альдегид получается нечистым, окрашенным в бурый цвет. Выход снижается до 60% от теоретического.

2. Необходимо строго выдерживать указанную концентрацию и количества применяемой соляной кислоты, иначе наблюдается осмоление, образование маслянистых темных продуктов, загрязняющих альдегид, и сильное снижение выхода (иногда альдегид может совершенно не образовываться).

α,β -ДИБРОМ- β -ФОРМИЛАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА



М. в. 256,88



Получение (8)

В двухлитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, присоединенным к ловушке для поглощения газов (См. «Синт. орг. преп.», сб. 2, стр. 78, рис. 3), капельной воронкой и механической мешалкой, помещают 100 г (0,9 моля) пиррослизевой (фуран- α -карбоновой) кислоты (примечание 1) и 440 мл воды. Колбу помещают в сосуд с измельченным льдом и в капельную воронку помещают 686 г (220 мл, 4,3 моля) брома. Пускают в ход мешалку и примерно в течение одного часа к содержимому колбы прибавляют бром, непрерывно перемешивая и охлаждая реакционную массу (примечание 2). Вначале бром обесцвечивается почти мгновенно, но по мере того, как протекает реакция, обесцвечивание замедляется. После этого смесь нагревают до кипения и кипятят с обратным холодильником в течение получаса. Затем холодильник отъединяют и продолжают кипячение в течение такого же промежутка времени, оставляя одно из горл колбы открытым. После этого смесь сильно охлаждают, в результате чего выделяется α,β -дибром- β -формилакриловая кислота, которую отделяют фильтрованием. Оставшуюся на фильтре плотную массу вынимают из воронки и тщательно растирают с раствором 5 г бисульфита натрия в 150 мл воды (примечание 3), после чего вещество вновь отфильтровывают и сушат на воздухе. В неочищенном состоянии вес вещества составляет 155—170 г (67—73% теоретического); т. пл. 120—122° (исправл.).

Препарат можно перекристаллизовать. С этой целью его растворяют в 250 мл кипящей воды с добавлением 2 г животного угля. Раствор фильтруют в горячем состоянии и фильтрат тщательно охлаждают в бане со льдом. После фильтрования и высушивания получают 148—155 г (64—67% теоретич.) бесцветных кристаллов, плавящихся при 123—124° (исправл.)

Примечания: 1. Очень важно, чтобы пиррослизевая кислота была очищенной (т. пл. 131—132°).

2. Существенное значение имеет тщательное охлаждение колбы и ее содержимого; в противном случае выход значительно снижается.

3. Раствор бисульфита натрия удаляет окраску, вызванную избытком брома.



В пятилитровую плоскодонную колбу, снабженную длинным (80—90 мм) с широкой внутренней трубкой холодильником, делительной воронкой и механической мешалкой (примечание 1) и закрепленную на высоте в 10 см над электрической плиткой, помещают 450 г (4,2 моля) хлорноватокислого натрия, 2 г пятиокиси ванадия (примечание 2) и 1 л воды. Пускают в ход мешалку, смесь нагревают до 70—75° (примечание 3) и затем прибавляют около 5—10 мл из отвешенных заранее 200 г (2,06 моля) фурфурола (примечание 4). Как только начнется бурная реакция, прибавляют оставшееся количество фурфурола с такой скоростью, чтобы реакция не затихала (примечание 5). Все прибавление занимает 70—80 мин. После того, как прибавление фурфурола закончено, продолжают перемешивание смеси при 70—75° в течение 10—11 часов и оставляют ее при комнатной температуре на ночь. Выпавшую сырую фумаровую кислоту отсасывают и сушат на воздухе. Выход 155—170 г (65—72% теоретич.; примечание 6).

Еще некоторое количество фумаровой кислоты можно получить из фильтрата нагреванием его на водяной бане с 50 мл концентрированной соляной кислоты; к концу реакции жидкость обычно окрашивается в синий цвет. Раствор упаривают приблизительно до объема в 700 мл и затем охлаждают проточной водой. Выпавшую фумаровую кислоту отсасывают и сушат на воздухе. Выход 10—15 г продукта, плавящегося при 282—284° в запаянном капилляре.

Сырой продукт очищают перекристаллизацией примерно из 1250 мл 1-н. соляной кислоты. Выход —100—110 г чистой фумаровой кислоты, плавящейся при 282—284° в запаянном капилляре. Еще некоторое количество кислоты можно получить упариванием фильтрата до небольшого объема на водяной бане. Общий выход чистой фумаровой кислоты 120—138 г (50—58% теоретического).

Примечания: 1. Если не применить механического перемешивания, выход понижается.

2. Катализатор готовят следующим образом: 20г химически чистого метаванадата аммония взмучивают в 200 мл воды и к смеси медленно прибавляют 30 мл концентрированной соляной кислоты уд. в. 1,19. Образовавшийся красновато-коричневый полукolloидальный осадок промывают несколько раз водой посредством декантации, затем суспендируют его в 300 мл воды и оставляют стоять при комнатной температуре в течение 3 дней. Получающийся таким образом легко фильтрующийся зернистый осадок отсасывают и промывают несколько раз водой, чтобы удалить соляную кислоту. После промывки пятиокись ванадия сушат при 120° в течение 12 часов, растирают в мелкий порошок и снова сушат в течение 12 часов при 120°.

3. Для того, чтобы иметь возможность следить за температурой, в колбу можно подвесить термометр через внутреннюю трубку холодильника. Сначала смесь можно нагреть до 70—75° на голом пламени.

4. Пригоден продажный 99-проц. фурфурол.

5. По-видимому, реакция начинается не сразу после прибавления первой порции фурфурола. Когда начинается бурная реакция, температура повышается примерно до 105° и на этом уровне поддерживается в течение некоторого времени. Выход фумаровой кислоты, по-видимому, зависит, до некоторой степени, от скорости протекания реакции на этой стадии. Поэтому необходимо регулировать прибавление фурфурола таким образом, чтобы реакция проходила достаточно бурно.

6. Сырая фумаровая кислота содержит 74—78% чистой кислоты, что было определено титрованием щелочью. Кроме неорганических солей продукт загрязнен только кислым маленовокислым натрием, который разлагается при кристаллизации из соляной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Юрьев ЖОХ, 6, 1972 (1936)
2. Ю. К. Юрьев. ЖОХ. 7. 267 (1937)
3. Ю. К. Юрьев, Уч. зап. МГУ, вып. 79, стр. 86. 164 (1945)
4. В. Ф. Кучеров, ЖОХ, 20, 1885 (1950)
5. А. А. Пономарев, В. А. Седавкин, Научн. Ежегодник СГУ за 1955 г.
6. Л. А. Яновская, Синтезы орг. соединений, 1, 120, АН СССР (1950)
7. H. Lürke, über die Bildung von Pyrrol- und Pyridin Derivaten aus Furfural, Diss. Berlin, 1939.
8. Синтезы органических препаратов, 4, 157, «Иностр. лит.», 1953
9. Milas, J. Am. Chem. Soc., 49, 2007 (1927)
10. Булыгина, Маслободно-жировое дело, 1934, 4, 43.
11. Синтезы органических препаратов, 2, 541, «Иностр. лит.» 1949.

11. НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Общей структурной особенностью рассматриваемой группы соединений является наличие в их молекулах тетрагидрофуранового цикла. Этим обусловлены многие свойства подобных веществ. Химическая структура тетрагидрофуранового цикла существенно отлична от фуранового и сходство между ними носит чисто формальный характер. Все присущие фурану специфические свойства отсутствуют у тетрагидрофурана (фуранидина). Последний во многом подобен простым эфирам жирного ряда, отличаясь от них только циклическим строением. Сходство с ними у тетрагидрофурана (γ -окись) больше, чем с α - и β -окисями алкиленов; это обусловлено прежде всего тем, что, в отличие от последних, напряжение в цикле тетрагидрофурана очень невелико (1). Межатомные расстояния в молекуле тетрагидрофурана те же, что и у простых алифатических веществ ($C-C-1,54 \text{ \AA}$, $C-O-1,43 \text{ \AA}$) и отличны от таковых у фурана (см. выше часть I). Тетрагидрофуран имеет несколько больший дипольный момент ($\mu=1,68 \text{ D}$), чем диэтиловый эфир ($\mu=1,23 \text{ D}$), но в то же время — меньший, чем у окиси этилена ($\mu=1,88 \text{ D}$), триметилена ($\mu=2,01 \text{ D}$) и даже окиси пентаметилена ($\mu=1,87 \text{ D}$) (1): Ранее уже указывалось, что дипольный момент фурана— $\mu=0,72 \text{ D}$ (2,3).

Благодаря отсутствию двойных связей в цикле тетрагидрофурана, последний несравненно стабильнее фуранового и не отличается ацидофобностью.

По своей высокой растворяющей способности тетрагидрофуран также близок к простым эфирам. Он является хорошим растворителем для эфиров целлюлозы, алкидных смол, синтетического каучука, поливинилхлорида; широко используется в гриньяровских синтезах вместо диэтилового эфира.

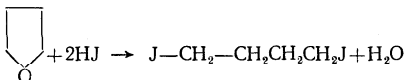
Все эти характерные особенности тетрагидрофурана в той или иной степени сохраняются у всех его производных. Поэтому, например, спирты тетрагидрофуранового ряда обладают свойствами, присущими таким полифункциональным алифатическим соединениям, как спиртоэфиры; хорошо изученными и нашедшими себе важное практическое применение представителями подобных веществ являются целлосольвы, $RO-CH_2-CH_2OH$ и карбитолы, $R-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2OH$.

Подобно последним, многие тетрагидрофурановые спирты отличаются хорошей растворяющей способностью по отношению к разнообразным органическим веществам, в том числе и высокомолекулярным (4). Наиболее обстоятельно изучен простейший представитель этой группы спиртов — тетрагидрофурфуриловый спирт, который оказался превосходным растворителем для многих смол, синтетического каучука, лаков, красителей и т. д. Эфиры тетрагидрофурфурилового спирта используются как пластификаторы для поливинилхлорида.

Как уже указывалось, химические свойства тетрагидрофурановых соединений определяются их структурой и во многом напоминают таковые у насыщенных алифатических веществ, в особенности простых эфиров. Для них характерны реакции расщепления цикла по эфирной связи и реакции замещения. Эти реакции, хорошо изученные для случаев простейших соединений этого ряда — тетрагидрофурана, тетрагидрофурфурилового спирта и некоторых их гомологов, могут широко использоваться в органическом синтезе для получения многих ценных полупродуктов.

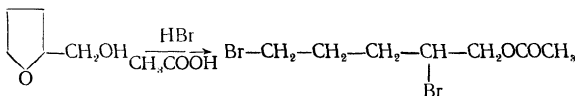
Расщепление цикла по углерод—кислородной связи легко происходит при действии концентрированных галоидоводородных кислот, особенно иодистоводородной и бромистоводородной, или газообразных галоидоводородов. Иногда, особенно в случае применения HCl, необходимы катализаторы (ZnCl₂, SnCl₄ и др.)

Тетрагидрофуран при этом образует 1,4-дихлор-, дибром-или диiod-бутан (5, 6, 7).

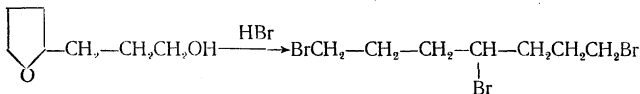


Таким же образом протекает расщепление цикла и у других тетрагидрофурановых соединений (гомологов тетрагидрофурана, спиртов, и т. д.).

Например, тетрагидрофурфуриловый спирт при действии HBr в уксусной кислоте образует с 81-проц. выходом 2,4-дибромамилацетат (6).

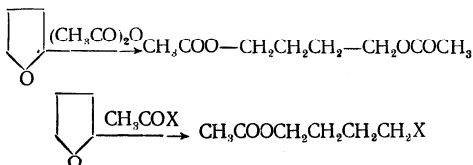


3-(α-Тетрагидрофурил) пропанол-1 при нагревании в запаянной трубке с 69-проц. бромистоводородной кислотой превращается с 92-проц. выходом в 1,4,7-трибромгептан (8):



Таким образом, этим путем могут быть получены с хорошим выходом различные алифатические полигалоидные производные.

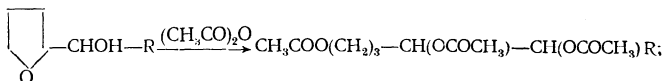
Не менее важен факт, что расщепление цикла может быть осуществлено действием ангидридов и хлорангидридов органических кислот при нагревании, что в простейшем случае приводит к образованию диацетатов алифатических 1,4-гликолей или ацетата 1,4-галоидоспиртов. Из тетрагидрофурана при этом образуется диацетат 1,4-бутандиола или соответственно — ацетат 4-галоидбутанола-1 (9,10).



В качестве катализаторов целесообразно использовать небольшие добавки ZnCl₂ или SnCl₄.

Гомологи тетрагидрофурана при действии уксусного ангидрида образуют кроме диацетата соответствующего алифатического гликоля также и переменное количество ацетата непредельного спирта, образующегося в результате отщепления элементов воды. Так например, α-этилтетрагидрофуран дает в этих условиях 22% диацетата 1,4-гександиола и 64% ацетата непредельного спирта (9), α-бутилтетрагидрофуран—76% диацетата 1,4-октандиола и 18% смеси ацетатов изомерных октенолов (9).

Поль (11) установил, что при нагревании с уксусным ангидридом в присутствии небольшого количества $ZnCl_2$ тетрагидрофурановые спирты претерпевают расщепление цикла по схеме:



Наивысший выход триацетатов достигал 75% на прореагировавший спирт; оказалось, что выход зависит от характера углеводородного радикала R и условий реакции. Наряду с триацетатами при этом возникают переменные количества ацетатов непредельных спиртов и гликолей.

Так например, тетрагидрофурфуриловый спирт образует с 90-проц. выходом триацетат 1, 2, 5-пентантриола (12), в то время как при нагревании 3-(α-тетрагидрофурил) пропанола-1 с уксусным ангидридом триацетат 1, 3, 7-гептантриола получается всего с 12-проц. выходом; диацетат-гептен-3-диола-1,7—с выходом 80% (13).

Интересные результаты были получены при использовании хлористого ацетила в присутствии $ZnCl_2$ (14). Из этил-(α-тетрагидрофурил)-карбинола таким образом был получен с выходом 95% 1-хлор-4,5-диацетоксигептан, из бутил-(α-тетрагидрофурил) карбинола — с 91 проц. выходом 1-хлор-4,5-диацетоксинонан. Полученные этим путем хлордиацетаты могут быть далее с 70-проц. выходом превращены в триацетаты соответствующих триолов при нагревании с уксусным ангидридом, или с более высоким выходом при нагревании с ацетатом калия при 160°. Омыление триацетатов легко происходит при обработке едким баритом или при кипячении с раствором HCl в метиловом спирте; выход триолов при этом составлял до 95%.

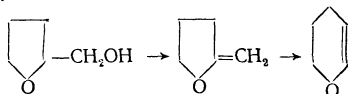
1, 4, 5—триолы оказались растворимыми в воде, очень гигроскопическими жидкостями сладкого или горьковатого вкуса. В результате конденсации их с фталевым ангидридом были получены прозрачные пластические материалы. Цветные реакции триолов подобны глицерину.

Расщепление тетрагидрофуранового цикла в определенных условиях может быть достигнуто также при действии галоидангидридов неорганических кислот (SOCl_2 , POCl_3 и др.).

Интересно отметить, что при действии хлорокиси фосфора и серной кислоты на тетрагидрофуран образуется дихлордибутиловый эфир $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ с выходом 73% (15).

Дегидратация тетрагидрофурфурилового спирта приводит не к метилентетрагидрофурану, а к дигидропирану (16, 17, 18). По-видимому, это единственный случай подобной перегруппировки тетрагидрофурановых спиртов. т. к. при дегидратации гомологов тетрагидрофурфурилового спирта гомологи дигидропирана получены пока не были.

Механизм реакции окончательно не выяснен. Некоторые авторы полагают, что метилентетрагидрофуран является промежуточным продуктом реакции (19).




В пользу этого представления свидетельствует, в частности, тот факт, что метилентетрагидрофуран при 380° в присутствии окиси алюминия перегруппировывается с образованием дигидропирана (20). По мнению других авторов (21), реакция образования дигидропирана связана не с дегидратацией самого тетрагидрофурфурилового спирта, а с расширением цикла, после которого имеет место дегидратация.

Дигидропиран, образующийся этим путем с выходом свыше 85%, представляет собой исключительно ценный полупродукт в органическом синтезе и растворитель (22).

Реакции замещения водородных атомов в тетрагидрофурановом цикле в ряде случаев протекают в довольно мягких условиях. Так например, при действии хлора на тетрагидрофуран в четыреххлористом углероде при 0° с 90-проц. выходом образуется 2,3-дихлортетрагидрофуран (23). В последнем атом хлора в положении 2 отличается высокой реакционной способностью и легко может быть заменен на алкокси-, ацетокси-, аминогруппу и гидроксил; хлор в положении 3 весьма прочно связан с углеродом и не обменивается на другие атомы и группы даже в жестких условиях.


Имеющиеся в боковой цепи тетрагидрофурановых веществ функциональные группы вступают во все обычные для них реакции. Например, гидроксильная группа может быть заменена на галонд, этерифицирована, окислена до карбонила и т. д.

При действии PBr_3 , $SOCl_2$ или PCl_5 на бутил(α -тетрагидрофурил)карбиол с небольшим выходом были получены соответствующие моно-

галоидопроизводные,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2X$ (24). 4-(α -тетрагидрофурил)-бута-

нол -2 при действии хлористого тионила в присутствии пиридина (температура реакции не выше 50°) образует 1-(α -тетрагидрофурил)-3-хлорбутан с выходом 40% (25) и т. д.

С помощью хорошо известного способа окисления спиртов раствором

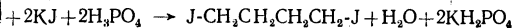
$K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте спирты типа  $-CH_2CH_2CH(OH)R$ превра-

щаются с выходом от 30 до 57% в соответствующие тетрагидрофурановые кетоны (26).

Известны многочисленные сложные эфиры тетрагидрофурфурилового спирта и одноосновных и дикарбоновых кислот, многие из которых рекомендованы для практического использования. Высшие тетрагидрофурановые спирты в этом отношении изучены еще мало; в литературе все же описаны способы получения и свойства сложных эфиров некоторых гомологов тетрагидрофурфурилового спирта и тетрагидрофурилалканолов-3 (4, 27).

Интересно отметить, что многие из сложных эфиров подобных спиртов обнаружили свойства, позволяющие их рекомендовать в качестве пластификаторов высокополимеров (4, 28, 29).

Несмотря на доступность спиртов тетрагидрофуранового ряда, они крайне мало изучены как в смысле непосредственного практического использования, так и дальнейших синтезов на их основе. Между тем, даже имеющиеся немногочисленные исследования показывают, что подобные соединения заслуживают серьезного внимания, в том числе и как исходные вещества в органическом синтезе, например, для получения пока еще малодоступных многоатомных спиртов, полигалоидных производных жирного ряда и т. п.



Получение (7)

В литровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с затвором, обратным холодильником и термометром, помещают 332 г (2 моля) иодистого калия, 231 г (135 мл, 2 моля) 85-проц. ортофосфорной кислоты и 65 г фосфорного ангидрида (примечания 1, 2, 3) и к этой смеси прибавляют 36 г (0,5 моля) тетрагидрофурана (примечание 4). Смесь перемешивают и нагревают при температуре ее кипения в течение 3 часов, за это время от кислотного слоя отделяется густое масло. После этого смесь при перемешивании охлаждают до комнатной температуры и прибавляют к ней 150 мл воды и 250 мл диэтилового эфира (примечание 5). Эфирный слой отделяют, обезвечивают водным раствором тиосульфата натрия, промывают холодным насыщенным раствором хлористого натрия и сушат над безводным сернокислым натрием. Затем эфир отгоняют на паровой бане, а остаток перегоняют в вакууме из специальной колбы Клайзена, причем отбирают фракцию с т. кип. 108—110° (10 мм). Выход бесцветного 1,4-дииодбутана (n_D^{20} 1, 615; d_4^{20} 2, 300) составляет 143—149 г (92—96% теоретического).

Примечания. 1. Указанная в прописи смесь продажной 85-процентной кислоты и фосфорного ангидрида соответствует 95-процентному раствору ортофосфорной кислоты. Фосфорный ангидрид помещают в сухую колбу и при перемешивании прибавляют к нему 85-процентную ортофосфорную кислоту. После того, как смесь охладится до комнатной температуры, к ней прибавляют твердый иодистый калий. До прибавления последнего раствор необходимо охладить, чтобы избежать выделения иодистого водорода и образования иода. После того, как тетрагидрофуран будет прибавлен, смесь вполне можно нагревать, так как иодистый водород вступает в реакцию точно так же по мере своего образования.

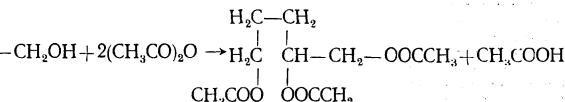
2. Для эффективного расщепления тетрагидрофуранового кольца наиболее пригодной является 95-процентная ортофосфорная кислота. Можно применять также и продажную ортофосфорную кислоту (85-процентную), однако в этом случае выход падает до 82% и выделяется обратно около 10% тетрагидрофурана. Безводные ортофосфорную и тетрафосфорную кислоты применять неудобно ввиду ограниченной растворимости иодистого водорода в этих реагентах.

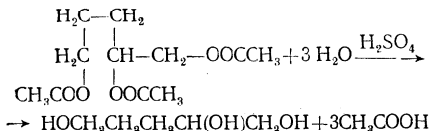
3. Этот процесс с успехом применялся для превращения алифатических простых эфиров в соответствующие иодиды. Выходы иодидов, полученные в результате реакции ди-н-бутилового и диизопропилового эфиров с иодистым калием и 95-проц. ортофосфорной кислотой составляли соответственно 81 и 90% теоретического количества. При указанных синтезах были также выделены в качестве продуктов реакции небольшие количества соответствующих спиртов.

4. Авторы синтеза применяли продажный тетрагидрофуран.

5. Обычно бывает достаточно экстрагировать продукт реакции один раз эфиром, чтобы удалить все окрашенное вещество из кислотного слоя; если после такой обработки результаты будут отрицательными, то рекомендуется дополнительное экстрагирование эфиром (100 мл).

1, 2, 5 — ПЕНТАНТРИОЛ





Получение (12)

В пятилитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой емкостью 500 мл и эффективным обратным холодильником, помещают 2 630 мл (2856 г, 28 молей) уксусного ангидрида и 57 г измельченного безводного хлористого цинка. Смесь перемешивают и нагревают, доводя до спокойного кипения. Через 5—10 мин. к содержимому колбы прибавляют через капельную воронку 680 мл (714 г, 7 молей) перегнанного тетрагидрофурфурилового спирта (примечание 1) с такой скоростью, чтобы смесь бурно кипела. Эта операция занимает около получаса. Затем смесь перемешивают и поддерживают при слабом кипении в течение суток. После охлаждения около половины жидкости декантируют с остатка хлористого цинка через воронку, в которую вставлен комок стеклянной ваты, непосредственно в двухлитровую колбу Клайзена и смесь подвергают перегонке в вакууме. Вторую порцию перегоняют таким же образом. Общее количество головного погона составляет 1740—1780 г (примечание 2). 1, 2, 5-триацетоксипентан собирают при 155—165° (14 мм). Выход составляет 1500—1550 г (87—90% теоретического).

В пятилитровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 500 г (6,1 моля) полученного сложного эфира и прибавляют к нему 1200 мл 1-проп. раствора серной кислоты (6,9 мл концентрированной кислоты в 1200 мл раствора). Смесь сильно нагревают и перемешивают, раскачивая штатив взад и вперед до тех пор, пока оба слоя не перемешаются и раствор не станет гомогенным. Эта начальная стадия гидролиза продолжается в течение 15—30 мин. Когда раствор станет гомогенным, колбу и холодильник приспособливают для перегонки с водяным паром. Колбу нагревают при помощи горелки Мекера так, чтобы поддерживать в ней приблизительно постоянный объем жидкости, и смесь подвергают энергичной перегонке с водяным паром, продолжая эту операцию до тех пор, пока не будет отогнано 20 л дистиллата (примечание 3). Остатку дают охладиться, а затем подшелачивают его (лакмусовая бумажка), для чего к жидкости небольшими порциями прибавляют 10—12 г гашеной извести при сильном перемешивании. Сернокислый кальций отфильтровывают с отсасыванием; фильтрат вновь испытывают на лакмус, чтобы удостовериться в том, что его реакция является щелочной (примечание 4), а затем перегоняют в вакууме. Чтобы провести эту операцию, удобнее всего поместить примерно половину раствора в двухлитровую колбу Клайзена, нагреть ее на масляной бане при 100—110° и воду отогнать в вакууме водоструйного насоса. Затем в колбу следует прибавить оставшийся фильтрат, воду вновь отогнать и перегонку продолжать в вакууме с масляным или ртутным насосом. Выход 1, 2, 5-пентантриола составляет 460—520 г (63—71% теоретического); т. кип. 167—170° (0,5—1,0 мм); n_D^{20} 1,4730 (примечание 5).

Примечания: 1. Продажный тетрагидрофурфуроловый спирт был перегнан, причем была использована фракция с т. кип. 175—177°. В случае применения продажного тетрагидрофурфуролового спирта без дополнительной очистки выход триацетата составлял около 70% теоретического количества.

2. Головной погон состоит в основном из уксусной кислоты, уксусного ангидрида и небольшого количества тетрагидрофурфурилового эфира уксусной кислоты. В состав этого фракционированной паровой смеси из колбы высотой 380 мм и диаметром

13 мм с насадкой из одиночных витков стеклянной спирали можно получить обратно 700 г уксусной кислоты с т. кип. 117—125° и около 1075 г уксусного ангидрида с т. кип. 137—142°.

3. Если применять для ввода и вывода пара стеклянные трубки диаметром 10 мм, то при наличии эффективного холодильника максимальная скорость перегонки с водяным паром может достигать 3 л в час. В 20 л собранного дистиллата содержится 95% вычисленного количества уксусной кислоты. Удаление последней происходит медленно потому, что скорость омыления в конечной стадии, по-видимому, незначительна, а потому мала и скорость отгонки уксусной кислоты. Оставшееся количество отгоняется настолько медленно, что вести дальнейшую перегонку не имеет смысла, хотя выход конечного вещества в результате этого может быть несколько увеличен.

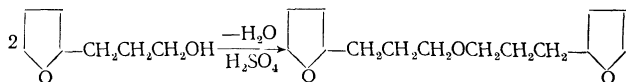
4. Если перегонять кислый раствор, то выход уменьшается, по всей вероятности, вследствие реакций дегидратации и этерификации.

5. При анализе синтезированного препарата на содержание в нем гидроксильных групп по методу ацетилирования уксусным ангидридом в присутствии пиридина была получена величина, равная 40%, в то время как вычисленная величина равна 42,5%; следовательно, степень чистоты препарата составляет 94%.

ДИТЕТРАГИДРОФУРИЛПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР.

$C_{14}H_{26}O_3$

М. в. 242, 35



Получение (27)

В колбу, снабженную дефлегматором Гана, вносят 20 г тетрагидрофурилпропанола, 1 г серной кислоты уд. веса 1, 83, 150 мл бензола и нагревают на масляной бане при 120—130° в течение 6—7 часов. Затем реакционную смесь обрабатывают насыщенным раствором соды и отмывают 2—3 раза водой. Бензол и воду отгоняют при небольшом разряжении, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 177—78° (9 мм). Выход 12, 92 г или 69, 5% теоретического.

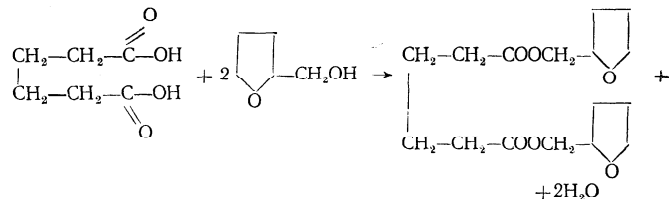
Свойства.

Дитетрагидрофурилпропиловый эфир — бесцветное подвижное масло со слабым приятным запахом. n_D^{20} 1.4638. d_4^{20} 0.9912; хорошо растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде. При хранении устойчив.

АДИПИНАТ ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА

$C_{16}H_{26}O_6$

М. в. 314,3



Получение (27)

В круглодонную колбу с дефлегматором Гана вносят 20 г тетрагидрофурурилового спирта, 8 г адипиновой кислоты, 0,24 г (3%) серной кислоты и 100 мл дихлорэтана. Нагревание ведут на масляной бане при 130—135° в течение 7,5 часов. Реакционную смесь обрабатывают в насыщенном рас-

творе NaCl (примечание 1) рассчитанным количеством едкого калия (1,5 г KOH) до нейтральной реакции, а затем промывают 2—3 раза водой. Растворитель и воду отгоняют при небольшом разряжении, а остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 215° (3 мм).

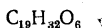
Выход 16,03 г (93, 2 % теоретического).

Свойства

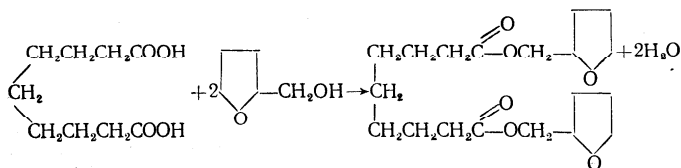
Адипинат тетрагидрофурфурилового спирта — светло-желтая подвижная жидкость со специфическим жирным запахом; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 1,1221; т. кип. 215° (3 мм); легко растворяется в органических растворителях, в воде не растворяется.

Примечание. Адипинат растворяется в водном растворе тетрагидрофурфурилового спирта. Чтобы уменьшить растворение, нейтрализацию проводят в насыщенном растворе соли.

АЗЕЛАИНАТ ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА



М. в. 356, 45



Получение (27)

Смесь из 10 г азелаиновой кислоты, 32 г тетрагидрофурфурилового спирта, 0,3 г серной кислоты (уд. вес 1,83) и 120 мл бензола нагревают с дефлегматором Гана на масляной бане при 110—120°. Реакция заканчивается через 12 часов. Реакционную смесь обрабатывают насыщенным раствором соды до нейтральной реакции, промывают 3—4 раза водой и отгоняют бензол с водой при небольшом разряжении. Остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 227—228° (2 мм).

Выход 18,3 г или 76,3 % теоретического.

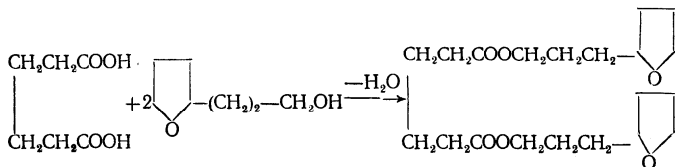
Свойства

Азелаинат тетрагидрофурфурилового спирта — вязкое светло-желтое масло с жирным запахом, n_D^{20} 1,4690, d_4^{20} 1,084, т. кип. 227—228°/2 мм, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, дихлорэтано, эфире, спирте, нерастворим в воде.

АДИПИНАТ ТЕТРАГИДРОФУРИЛПРОПАНОЛА



М. в. 370,47



Получение (27)

Смесь из 14,6 г адипиновой кислоты, 39,06 г тетрагидрофурилпропанола, 0,3 г бензолсульфокислоты и 200 мл дихлорэтана нагревают с дефлегматором Гана на масляной бане при 120°. Реакция заканчивается через 7 часов. Реакционную смесь коричневого цвета обрабатывают до нейтральной реакции насыщенным раствором соды, отмывают 2—3 раза водой. После отгонки смеси дихлорэтана с водой продукт перегоняется в вакууме. Отбирают фракцию с т. кип. 211—213° (1 мм). Выход 30,5 г или 82,6% теоретического.

Свойства

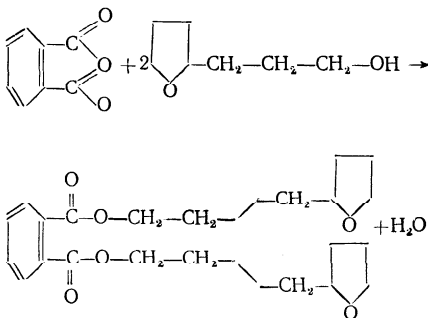
Адипинат тетрагидрофурилпропанола—светло-желто-зеленая жидкость с жирным запахом; n_D^{20} 1,4690, d_4^{20} 1,0715. Т. кип. 211°—213° при 1 мм. Хорошо растворяется в органических растворителях.

Примечание. Применение в качестве катализатора серной кислоты снижает выход до 74% теоретического.

ФТАЛАТ ТЕТРАГИДРОФУРИЛПРОПАНОЛА

$C_{22}H_{30}O_6$

М. в. 396,46



Получение (27)

В колбу, снабженную дефлегматором Гана, загружают 88 г тетрагидрофурилпропанола, 50 г фталевого ангидрида, 2 г бензолсульфокислоты и 500 мл сухого дихлорэтана и нагревают на масляной бане при 110—120° в течение 10—12 часов. После охлаждения реакционной колбы содержимое ее обрабатывают насыщенным раствором соды, а затем несколько раз водой до отрицательной реакции на лакмус. Отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (примечание 1). Собирают фракцию, кипящую при 230—232° (1 мм). Выход 59,8 г или 44,6% теоретического.

Свойства

Фталат тетрагидрофурилпропанола—светло-желто-зеленая вязкая жидкость без запаха, n_D^{20} 1,5119; d_4^{20} 1,1323. Т. кип. 230—232°/1 мм. Хорошо растворим в органических растворителях; в воде не растворяется.

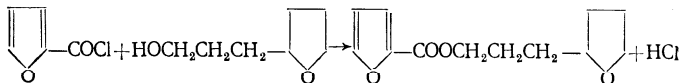
Примечания: 1. При вакуумной разгонке реакционной смеси в 1 фракции собирается подвижная прозрачная жидкость с приятным запахом ($n_D^{20}=1,4628$) и немного кристаллической фталевой кислоты. Жидкость является простым эфиром тетрагидрофурилпропанола.

2. Выход фталата может быть повышен при изменении соотношения до 1:2,5 фталевого ангидрида к тетрагидрофурилпропанолу.

ФУРОАТ ТЕТРАГИДРОФУРИЛПРОПАНОЛА

$C_{12}H_{16}O_4$

М. в. 224,25



Получение (27).

В 100 мл круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружают 13 г фуруилхлорида, 15 г тетрагидрофурилпропанола, 50 мл сухого дихлорэтана и нагревают на масляной бане при $120-130^\circ$ в течение 4—4,5 часов. Содержимое колбы нейтрализуют насыщенным раствором соды, промывают 1-проц. раствором $AgNO_3$, затем несколько раз водой. Эфир перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при $168-169^\circ/9$ мм. Выход 18,5 г или 82,5% теоретического.

Свойства

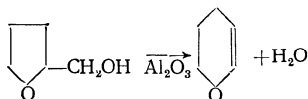
Фуруат тетрагидрофурилпропанола — светло-желтое масло, n_D^{20} 1,4958; d_4^{20} 1,1315; хорошо растворим в органических растворителях; в воде практически не растворяется.

Примечание. При этерификации пироксизеовой кислоты тетрагидрофурилпропанолом в присутствии серной кислоты образуется неразделимая перегонкой смесь фуруата и простого эфира тетрагидрофурилпропанола. В этом случае продукт реакции — слегка желтоватая подвижная, маслянистая жидкость, со слабым приятным запахом, n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,1586. Т. кип. $173,5-175^\circ/9$ мм, хорошо растворим в органических растворителях, в воде не растворяется. При хранении темнеет.

2,3-ДИГИДРОПИРАН

C_6H_8O

М. в. 84,11



Получение(18)

Реакцию проводят в тугоплавкой трубке, которую помещают вертикально в трубчатую электрическую печь. К концу трубки присоединяют короткий холодильник Либиха, непосредственно соединенный с приемником. Трубку наполняют активной окисью алюминия (примечание 1), которая удерживается пробками из стеклянной ваты. Окись алюминия набивают в три слоя: на дне стеклянные бусы, с нанесенным на них Al_2O_3 , слой Al_2O_3 и снова слой стеклянных бус.

Печь нагревают до $300-340^\circ$ (примечание 2), и 102 г (1 моль) тетрагидрофурулпропанолового спирта (примечание 3) вводят из капельной воронки со скоростью 50 мл в час. Катализат собирают в колбу, наполненную 15 г

прокаленного углекислого калия. По окончании реакции получают катализат, состоящий их двух слоев. Нижний водный слой отбрасывают, а верхний — светло-коричневое масло — перегоняют с коротким дефлегматором и собирают фракцию, кипящую при 70—86°. Эта фракция состоит из смеси воды и дигидропирана. Нижний водный слой отделяют и отбрасывают, а верхний слой сушат 3 г безводного K_2CO_3 и перегоняют над металлическим натрием с дефлегматором (примечание 4). Собирают фракцию, кипящую при 85—86°. Остаток (12—15 г) — неизмененный тетрагидрофуруриловый спирт (примечание 5). Выход 37—40 г (53—60% теоретического) дигидропирана, кипящего при 85—86° (примечание 6).

Свойства

Дигидропиран — бесцветная подвижная жидкость с характерным эфироподобным резким запахом, т. кип. 86° при 760 мм: d_4^{20} 0.923; n_D^{19} 1.4402.

Примечания: 1. Окись алюминия готовят осаждением азотнокислого алюминия водным аммиаком. К водному раствору 156 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ добавляют порциями 100 мл концентрированного раствора аммиака. Выпавший гидрат алюминия отмывают на воронке Бюхнера до отрицательной пробы на NO_3^- . Отмытый гидрат алюминия сушат при 100—300°C. Мелко раздробленный Al_2O_3 засыпают в трубку и активируют при 300° медленным продуванием воздуха с помощью водоструйного насоса до полного прекращения выделения воды. После 3—4 циклов работы катализатор покрывается коричневой смолой и выход дигидропирана уменьшается. Катализатор можно регенерировать, прокаливая при красном калении (450°) в слабом токе воздуха.

2. Температура печи измеряется термометром, помещенным в печи рядом с реактором.

3. Тетрагидрофуриловый спирт очищают перегонкой. Употребляется фракция с т. кип. 79—80° при 20 мм.

4. Дигидропиран очень трудно получить достаточно сухим. Даже после указанной обработки продукт часто содержит следы воды.

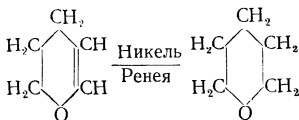
5. Тетрагидрофуруриловый спирт, возвращенный обратно, желтеет при стоянии и при употреблении его в дальнейшей работе снижает выход дигидропирана.

6. Выход дигидропирана по данным различных авторов достигает 70—80%.

ТЕТРАГИДРОПИРАН

$C_5H_{10}O$

М. в. 86,13



Получение (30)

Гидрирование осуществляют в аппарате для каталитического восстановления («Синт. орг. преп.» сб. 7, стр. 46). Катализатором может служить никель Ренея; последний промывают три раза эфиром на воронке Бюхнера, а затем 8 г его переносят под слоем эфира в сосуд для гидрирования. Сосуд снабжен резиновой пробкой, в которую вставлены небольшая капельная воронка и стеклянная трубка, ведущая к одному из отводов трехходового крана. Два остальных отвода крана присоединены соответственно к водоструйному насосу и к источнику инертного газа (примечание 1) таким образом, чтобы эфир можно было откачать и затем наполнить сосуд инертным газом. После того, как это будет выполнено, в сосуд через капельную воронку вводят 50,5 г (0,6 моля) дигидропирана.

Сосуд присоединяют к аппарату для гидрирования и дважды попеременно эвакуируют его и наполняют водородом. Затем в систему вводят водород до тех пор, пока давление, отмечаемое манометром, не достигнет

2. 8 атм. Пускают в ход качалку, после чего за 15—20 мин. давление падает до теоретической величины, соответствующей поглощению 0,6 моля водорода; дальнейшее встряхивание не вызывает уже поглощения водорода (примечание 2). Сосуд отъединяют и никелевому катализатору дают осесть. Тетрагидропиран декантируют, но при этом оставляют в сосуде в таком количестве, чтобы он мог покрыть катализатор (примечание 3). Вещество перегоняется при 85—86°. однако в ряде случаев его можно и не перегонять. Выход практически количественный.

Примечания: 1. Подходящим инертным газом может служить очищенный азот; пригодным также является природный газ (метан), не содержащий кислорода или сернистых соединений. Проверившие синтез применяли для этой цели водород.

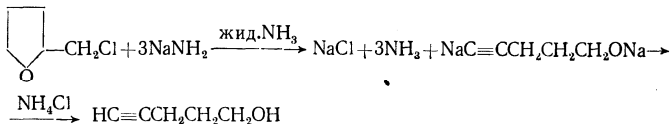
2. По мере старения катализатор частично теряет свою активность; в результате этого увеличивается время, необходимое для того, чтобы давление упало до вычисленной на основании теории величины.

3. Одну и ту же порцию катализатора можно применить несколько раз. При последующих опытах дигидропиран просто наливают в сосуд с катализатором, смоченным тетрагидропираном, полученным в предыдущем опыте.

ПЕНТИН-4-ОЛ-1

C_5H_8O

М. в. 84,11



Получение (31)

В н и м а н и е! Настоящий синтез следует проводить в вытяжном шкафу, чтобы избежать действия выделяющегося аммиака.

В трехлитровой трехгорлой круглодонной колбе готовят раствор амида натрия в жидком аммиаке одним из ранее описанных способов (примечание 1), причем колбу снабжают холодильником типа «холодного пальца» (охлаждаемым сухим льдом), который присоединен через колонку с натронной известью к ловушке для поглощения газа. Кроме того, колба снабжена мешалкой с ртутным затвором и трубкой для ввода газа. Через эту трубку в колбу из баллона вводят 1 л жидкого аммиака и прибавляют 1 г кристаллического азотнокислого железа, затем 80,5 г (3,5 грамма) чистого, свежесрезанного натрия (примечания 1 и 2). Трубку для ввода газа заменяют капельной воронкой на 250 мл и смесь перемешивают до тех пор, пока натрий не превратится в амид натрия, а затем в течение 25—30 мин. прибавляют 120,5 г (1 моль) хлористого тетрагидрофурурилы (примечание 3). Смесь перемешивают еще 1 час, после чего прибавляют 177 г (3,3 моля) твердого хлористого аммония небольшими порциями, чтобы можно было регулировать экзотермическую реакцию. Колбу оставляют на ночь в вытяжном шкафу, причем за это время аммиак испаряется; остаток тщательно экстрагируют десятиями эфира по 250 мл и декантируют раствор через воронку Бюхнера (примечание 4). Эфир отгоняют, а остаток подвергают фракционной перегонке на колонке высотой 20 см с насадкой из одиночных витков стеклянной спирали (при флегмовом числе 5:1). Выход пентин-4-ола-1 составляет 63—71 г (75—85% теоретического), т. кип. 70—71° (29 мм. n_D^{25} 1,4443. (примечание 5).

Примечания: 1. Применяют один из способов превращения натрия в амид натрия, описанных в сборниках «Синтезы органических препаратов», т. III, стр. 494 и т. IV, стр. 18.

2. Если в результате улетучивания аммиака объем жидкости станет менее 750 мл, то через вводную трубку следует прибавить дополнительное количество жидкого аммиака.

3. При получении хлористого тетрагидрофурфурила следует применять свежеперегнанный тетрагидрофурфуриловый спирт.

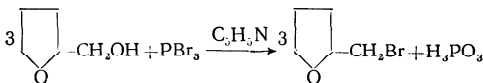
4. Экстрагирование эфиром твердого вещества следует провести тщательно и исчерпывающе, так как иначе выход уменьшится. Для этой цели можно применить большой экстрактор Сокслета.

5. Другие исследователи приводят следующие константы: т. кип. 154—155°, n_D^{19} 1,4432; т. кип. 154—155°, n_D^{25} 1,4450. Образец, очищенный через серебряное производное, имел т. кип. 77° (37 мм), n_D^{15} 1,4464. «Нафтилуретан пентин-4-ола-1 кристаллизуется из петroleйного эфира (т. кип. 60—80°) в виде игол; его т. пл. 79—80°.

БРОМИСТЫЙ ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛ

C_5H_8OBr

М. в. 165,03



Получение (32)

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, термометром, делительной воронкой и хлоркальциевой трубкой, помещают 96 г (56,5 мл, 0,36 моля) свежеперегнанного трехбромистого фосфора (т. кип. 174—175° / 740 мм) и 50 мл сухого бензола. В течение 15 минут через делительную воронку прибавляют при перемешивании 15 г сухого пиридина. Затем колбу погружают в смесь льда с солью, охлаждают ее до —5° и в течение 4 часов через делительную воронку медленно при перемешивании прибавляют смесь 102 г (1 моль) дважды перегнанного тетрагидрофурфурилового спирта (т. кип. 79—80° / 20 мм) и 5 г сухого пиридина (общее количество пиридина составляет 20 г, 0,25 моля). В продолжение этого периода температуру внутри колбы поддерживают в интервале от —5 до —3°. Перемешивание продолжают в течение еще 1 часа, после чего баню дают нагреться до комнатной температуры.

Смесь оставляют на сутки или на 2 суток (примечание 1) и затем переносят в колбу Клайзена емкостью 500 мл. Предварительно колбу ополаскивают два раза небольшими порциями бензола. Бензол отгоняют, постепенно понижая давление примерно до 60 мм и осторожно нагревая колбу на масляной бане (температура не выше 90°). После отгонки бензола давление снижают до 5—10 мм и баню медленно нагревают до 150—155°, пока не прекратится отгонка вещества (примечание 2). Полученный дистиллат (110—126 г) перегоняют вторично с эффективным дефлегматором и собирают очищенный бромистый тетрагидрофурфурил при 69—70° (22 мм), 61—62° (13 мм); 49—50° (4 мм) (примечание 3). Выход составляет 90—102 г (53—61% теоретич.).

Примечания: 1. Выходы были несколько выше, если смесь оставляли стоять в течение 2 суток.

2. Большая часть вещества перегоняется при температуре бани 100—120°. Когда температура бани достигает 155—160°, смесь начинает разлагаться, причем происходит обильное выделение белых паров.

3. Если не подвергнуть вещество тщательному фракционированию, то оно будет содержать в качестве примеси некоторое количество пиридина и через несколько дней начнет окрашиваться. После тщательного фракционирования вещество остается бесцветным в течение 2 месяцев и больше. В перегонной колбе остается значительное количество темного вязкого остатка.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. V. Robles, Res. Trav. Chim., 59, 184 (1940).
2. E. Hunter, J. Partington, J. Chem. Soc., 1931, 2062
3. B. Harris, R. Le Fevre, E. Sillvan, J. Chem. Soc., 1953, 1622
4. А. А. Пономарев, А. А. Бенедиктова, Научный Ежегодник Саратовского Государственного университета за 1954 г. стр. 493
5. Я. Л. Гольцфарб, Я. М. Смаргонский. ЖОХ, 8, 1516 (1938).
6. C. Wilson, J. Chem. Soc., 1945, 48
7. Синтезы органических препаратов 4, 164, Ил. 1953.
8. R. Seiwert, Arkiv, Kemi, Mineral, 23, 77 (1951)
9. R. Paul, Bull. Soc. Chim. (5), 6, 1162 (1939)
10. Брит. пат. 642. 489; С. А. 46, 132 (1952)
11. R. Paul, Bull. Soc. Chim., (5), 8, 369 (1941)
12. Синтезы орган. преп., 4, 416, Ил. 1953
13. A. Hinz, G. Meyer, G. Schucking, C. A. 41, 5124 (1947)
14. R. Paul, Compt. rend., 211, 645 (1940)
15. K. Alexander, L. Schniepp, J. Am. Ch. Soc. 70, 1839 (1948)
16. R. Paul, Com. rend., 196, 1409 (1933)
17. R. Kline, Turkevich, J. Am. Ch. Soc., 67, 498 (1945)
18. R. L. Suwver, D; W; Andrus, Org. Syntheses. V. 23; Синтезы орг. преп. 3, 176, ИЛ., 1952
19. R. Paul, Bull. Soc. Chim. (4) 53, 1489 (1933)
20. R. Paul, Bull. Soc. Chim. (5), 2, 745 (1935)
21. Ю. К. Юрьев и сотр. ЖОХ, 22, 687 (1952)
22. А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова, Успехи химии, 20, 589 (1951)
23. N. Normant, Compt. rend. 226, 185 (1948)
24. R. Paul, O. Riobe, Compt. rend. 224, 474 (1947)
25. R. Kleene, J. Am. Chem. Soc. 63, 3539 (1941)
26. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, С. Г. Цыпкина, Науч. Ежегодник, Саргосуниверситета за 1954 г. стр. 495
27. А. А. Пономарев, М. Д. Липанова, Научный Ежегодник, Саратовского Государственного университета за 1954 г. стр. 491.
28. А. А. Пономарев, А. А. Бенедиктова, Научный Ежегодник, СГУ, за 1955 г.
29. А. А. Пономарев, А. А. Бенедиктова, Вопросы использования пентозансодержащего сырья, 341, Рига, 1958.
30. Синтезы органических препаратов 3, 403, ИЛ., 1952
31. Синтезы органических препаратов 5, 54, ИЛ., 1954
32. Синтезы органических препаратов 3, 114, ИЛ., 1952

12. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Способность простейших фурановых соединений образовывать смолы была впервые замечена еще в прошлом столетии. Так, Стенхауз (1) в 1840 г. констатировал, что фурфурол может образовывать смолообразные продукты; однако в то время это наблюдение представляло только теоретический интерес.

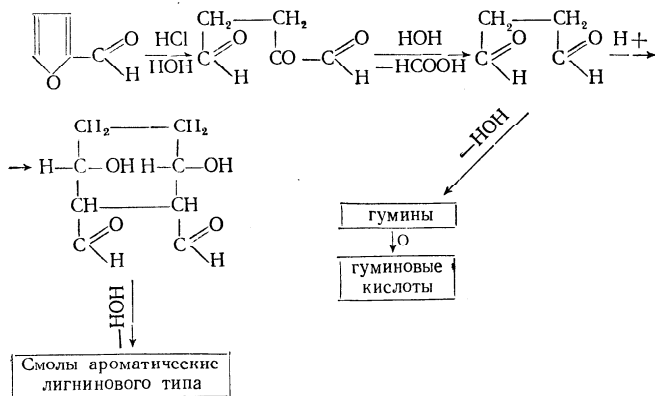
Тем не менее, этот факт не раз привлекал внимание химиков, и известны многочисленные работы, посвященные изучению характера реакций, имеющих место при образовании высокомолекулярных веществ из фурфурола, и структуры последних.

Действительно, при длительном хранении фурфурол превращается в темную желеобразную массу. Известны факты, когда в результате длительного хранения из фурфурола образовывался твердый высокомолекулярный продукт (2).

Вместе с тем фурфурол, как показали специальные опыты, довольно устойчив к действию повышенных температур и при нагревании в запаянных трубках до 140—180° в течение 180—185 часов осмоляется только в пределах 0, 28—0, 32%. В то же время оказалось, что процесс осмоления фурфурола ускоряется в присутствии минеральных и органических кислот, а также кислых солей и галогенидов некоторых элементов 3,4 и 5 групп периодической системы (3).

Было предпринято несколько попыток выяснить структуру фурфурольных смол и механизм их образования. Маркуссон (4, 5, 6) изучал сложные процессы, происходящие с различными фурановыми веществами под влиянием

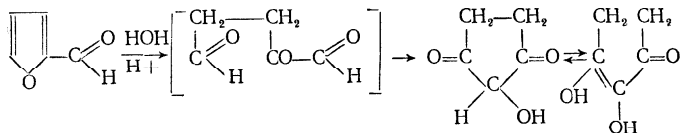
кислот, и приводящие в конечном итоге к образованию синтетических гуминов. По его мнению, с фурфуролом при этом совершаются следующие превращения:



Таким образом, соответственно этому механизму в качестве промежуточного продукта образуется янтарный альдегид, который затем при дальнейшей альдолизации и дегидратации превращается в продукт, подобный природным гуминовым веществам.

Гуминоподобные нерастворимые в воде продукты были получены и другими авторами (7, 8, 9) при нагревании фурфуrolа и оксиметилфурфуrolа с соляной и щавелевой кислотой.

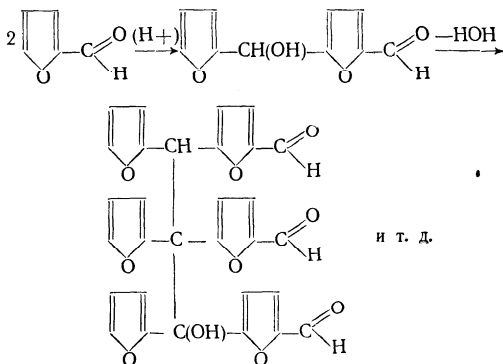
Согласно иным представлениям (10), превращения фурфуrolа при нагревании с водной кислотой сводятся к следующему:



В результате изучения кинетики этой реакции (11) было установлено, что реакция псевдо-мономолекулярна и скорость ее прямо пропорциональна концентрации ионов водорода (при концентрации фурфуrolа в пределах 1—2%). Было также замечено, что кислотность среды возрастает в процессе деструкции фурфуrolа, за счет образования муравьиной кислоты и некоторых полимерных кислых продуктов. Однако муравьиной кислоты образуется гораздо меньше, чем следует из приведенной выше схемы Маркуссона (1 эквивалент кислоты на моль фурфуrolа). Следовательно, этот механизм может быть только частично верен.

Такано и Тзурута (12) предполагают, что часть фурфуrolа расщепляется до янтарного альдегида, который затем конденсируется с непрореагировавшим фурфуrolом.

Некоторые авторы допускают и такой механизм реакции, который вообще не связан с расщеплением фуранового цикла. Предполагают, например, что полимеры образуются из фурфуrolа посредством конденсации альдольного типа с последующей междомолекулярной дегидратацией промежуточного карбинола (1).



Однако этот механизм не в состоянии объяснить образование муравьиной кислоты. Кроме того, при этом должны иметь место реакции второго порядка, в то время как есть основания (см. выше) полагать, что в действительности они псевдо-мономолекулярны. Дюклоп (14) допускает возможность наличия всех приведенных выше направлений реакций при осмолении фурфурола.

Смолы, образующиеся из фурфурола при нагревании его с кислотами, очень ломкие и хрупкие, что затрудняет применение их в промышленности. Более ценными качествами обладают смолы, полученные при поликонденсации фурфурола с различными соединениями, о чем будет сказано в своем месте.

Все, что изложено выше относительно осмоления фурфурола, показывает, что при этом происходят сложные и запутанные процессы, которые трудно уложить в определенную схему.

Химическая структура фурановых соединений такова, что процессы образования из них высокомолекулярных продуктов могут происходить различным образом.

Эти реакции могут протекать за счет двойных связей цикла или двойных связей в боковой цепи, а также разнообразных функциональных групп при фурановом цикле или в боковой цепи. Наконец, они могут быть связаны с предварительным расщеплением цикла и последующими превращениями образующихся при этом продуктов.

Таким образом, здесь возможны как реакции полимеризации, так и реакции поликонденсации.

По-видимому, первые наиболее типичны для фурана, его гомологов и в особенности фурилалкенов.

В литературе имеются многочисленные данные о полимеризации фурана. В частности, известно, что фуран легко превращается в высокомолекулярные соединения в присутствии кислот. Количество образовавшейся смолы и степень полимеризации зависит от условий опыта. При подборе соответствующих условий из фурана в присутствии слабых растворов минеральных кислот можно получить янтарный альдегид (15), но и в этом случае устранить образование высокомолекулярных продуктов трудно.

При обработке фурана сухим хлористым водородом и фтористым бором происходит сильное осмоление, а при действии иодистоводородной кислоты (16, 17) осмоление сопровождается выделением иода, воды и углерода. Иодистый ацетил вызывает полное осмоление фурана уже при комнатной температуре (18).

Гомологи фурана также способны к полимеризации. Из 2-метилфурана при действии концентрированной соляной (19) и бромистоводородной (20) кислот образуется полимер, который не растворяется ни в каком органическом растворителе и не подвергается действию едких щелочей. Реакция протекает при комнатной температуре и даже при охлаждении до -10° .

Имеется довольно большое число работ, посвященных полимеризации винилфурана. Винилфуран полимеризуется в присутствии озона, перекиси водорода, перекиси бензоила. Реакция полимеризации винилфурана ускоряется в присутствии кислорода и веществ, выделяющих кислород, и наоборот — замедляется в присутствии серы (12). Полимеризация проводилась в эмульсии (21, 22). Полимер получался в виде светлоокрашенного продукта, похожего на латекс. Свежеприготовленный полимер термопластичен, но самопроизвольно затвердевает, поглощая кислород.

Окисление замедляется в присутствии ароматических аминов или гидроксильных производных.

М. М. Котон (23) изучал полимеризацию винилфурана в интервале температур от 20 до 200° в запаянных стеклянных ампулах. Было установлено, что в отсутствие катализаторов винилфуран при температуре $70-150^{\circ}$ полимеризуется довольно медленно. Получаются вязкие прозрачные полимеры с молекулярными весами от 1000 до 6000. При $175-200^{\circ}$ процесс полимеризации сильно ускоряется, образуются прозрачные твердые тела, нерастворимые в органических растворителях. Таким образом, изменяя условия, можно получать или вязкий низкомолекулярный лак или высокополимерный твердый продукт. Было обнаружено, что пленки полимеров винилфурана обладают хорошими диэлектрическими свойствами. Об этом сообщают также П. П. Кобеко с соавторами (24). Полимер винилфурана может применяться для получения покрытий на металлах, стекле, фарфоре в виде неплавких нерастворимых и мало проводящих электрический ток пленок.

При сополимеризации винилфурана с бутадиеном получают синтетические каучуки типа бутадиенстирольных (25). Разработана рецептура и режим совместной полимеризации винилфурана и бутадиена, изучена кинетика процесса и влияние на нее таких факторов, как соотношение мономеров, рН среды, количество катализатора. Бутадиенвинилфурановые каучуки отличаются высокими физико-механическими показателями, являются удовлетворительными по морозостойкости, а по маслостойкости значительно превосходят дивинилстирольные каучуки.

Из патентной литературы (26) известно, что полимеры винилфурана и сополимеры его с различными винилиденовыми соединениями способны вулканизироваться аналогично натуральным каучукам. При вулканизации полимера винилфурана, полученного в присутствии олеата натрия, персульфата аммония и антиоксиданта, получается эластичный продукт, устойчивый к действию обычных растворителей и повышенной температуры. Соплимеры винилфурана с различными винилиденовыми соединениями могут подвергаться вулканизации после нанесения эмульсии на поверхность, в результате чего образуются стойкие покрытия.

Винилфуран сополимеризуется с нитрилом метакриловой кислоты в присутствии олеата натрия в хлороформе (27). Если нагревают реакционную смесь 48 часов при 50° и 48 часов при 75° , получают высокополимерный продукт в виде порошка с выходом 96,7%. Этот высокополимер может применяться для различных покрытий, т. к. легко пластифицируется другими синтетическими полимерами.

При сополимеризации винилфурана с соевым маслом в слабощелочной среде получают высыхающие масла. Пленки из этих масел твердые, прочные и долговечные (28).

Сополимеризация винилфурана с высыхающими и полувсыхающими маслами (29) дает растворимые в бутилацетате и трикрезилфосфате

смолы. Эти смолы могут использоваться для получения покрытий, причем пленки из них близки по качеству к полученным из периллового масла.

Метилфурилэтилен полимеризуется в присутствии хлорного олова, образуя вязкие низкомолекулярные смолы (29).

Полимеры 1-(α -фурил)-бутадиена получают эмульсионным методом и применяются для приготовления лаков (30, 31).

Фурилаллиловый спирт полимеризуется очень энергично в присутствии фтористого бора, сернистого газа, хлоридов олова железа и алюминия (32); при полимеризации в присутствии фтористого бора при комнатной температуре или при небольшом нагревании фурилаллиловый спирт чернеет со значительным саморазогреванием и быстро превращается в хрупкую нерастворимую в органических растворителях смолу. Если полимеризацию проводят с эфирным раствором фтористого бора при температуре ниже 0° , то полимеризация идет медленно. Через 6—7 дней получают эластичную массу. При хранении на воздухе масса темнеет, делается твердой, теряет эластичность.

Ввиду известного сходства в строении молекул фурилакриловой и акриловой кислот, можно было по аналогии ожидать, что при полимеризации первой из них также будут получены интересные в практическом отношении высокомолекулярные продукты.

Однако, опыты М. М. Котона (23) показали, что нагревание фурилакриловой кислоты при температуре $100\text{--}150^{\circ}$ в отсутствие катализаторов не приводит к полимеризации.

При температуре 200° начинается осмоление, сопровождающееся разложением. Перекись бензоила не вызывает полимеризацию фурилакриловой кислоты.

Нагревание до $+150^{\circ}$ в присутствии 0,5% концентрированной минеральной кислоты приводит к образованию неплавкой нерастворимой смолы черного цвета.

Метилловый и этиловый эфиры фурилакриловой кислоты также не полимеризуются в отсутствие катализаторов даже при нагревании до $100\text{--}150^{\circ}$; перекись бензоила катализирует реакцию полимеризации этих соединений, причем получают липкие нерастворимые смолы черного цвета.

Более интересные продукты были получены при сополимеризации метилового и этилового эфира фурилакриловой кислоты с бутадиеном. Соплимеризация проводилась в эмульсии при нагревании в автоклаве при температуре 60° в течение 4-х дней. Был получен каучукоподобный продукт (96).

Аллиловый эфир фурилакриловой кислоты при нагревании в закрытом сосуде до температуры 210° в течение 34 часов полимеризуется в темный аморфный порошок, растворимый в ацетоне, хлороформе, бензоле. При дальнейшем нагревании этот порошок превращается в стекловидную массу, нерастворимую в бензоле (97).

При обработке фурилакриловой кислотой сложных эфиров глицерина, этиленгликоля, гексаметиленгликоля, пентаэритрита были получены высыхающие синтетические масла (98, 99).

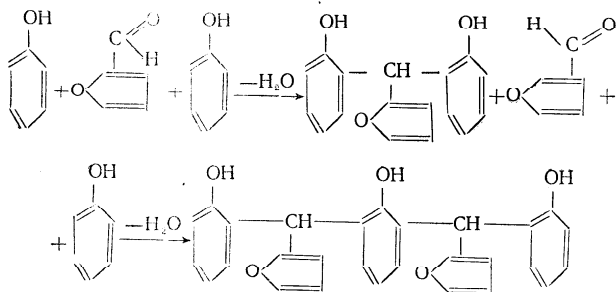
Эфиры фурилакриловой кислоты и этиленгликоля в виде тонкого слоя на свету образуют пленки, нерастворимые в бензоле, спирте, эфире (100).

Как уже указывалось выше, смолы, полученные непосредственным кислотным осмолением фурфурола, являются мало пригодными для использования в промышленности. Более ценными качествами обладают смолы, полученные путем поликонденсации фурфурола с различными веществами: фенолом, мочевиной, ароматическими и жирными альдегидами и кетонами, аминами и т. д.

Большой интерес представляют возможности использования в промышленности фурфурольно-фенольных смол. Смолы эти получают в результате характерной для многих альдегидов реакции конденсации с фенолом. Эта реакция изучалась еще в 1877 г. Бауэром (33), но и до сих пор исчер-

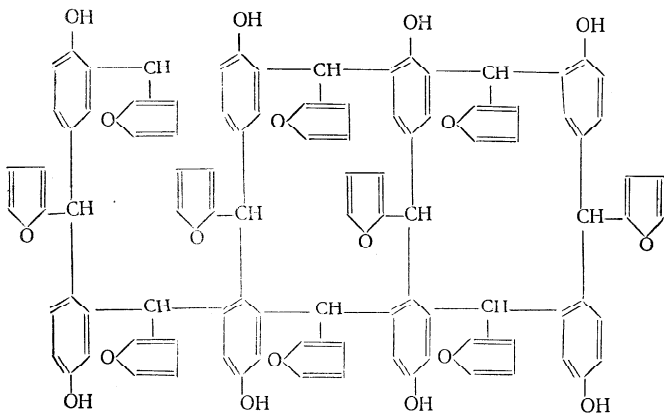
пывающих данных о структуре и механизме образования феноло-фурфурольных смол имеется мало. Реакция фурфурола с фенолами аналогична реакции других альдегидов. Так же, как в случае других альдегидов, характер химического процесса зависит от природы катализатора и его количества, от соотношения реагентов и, наконец, от природы фенола.

При избытке фенола в присутствии кислых катализаторов происходит выделение воды за счет кислорода альдегидной группы и 2-х атомов водорода двух молекул фенола

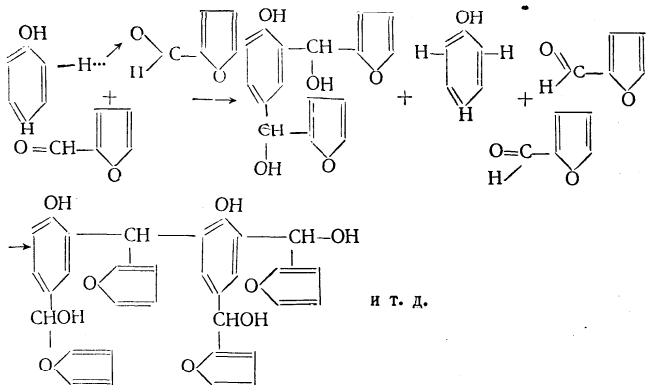


В этом случае образуются растворимые смолы, состоящие из смеси молекул с 8—12 фенольными ядрами.

При избытке фурфурола происходит связывание между собой линейных молекул за счет фурфурола с образованием «сетчатой» структуры. Смола с таким строением неплавкая и нерастворимая (34).



Конденсация фенола с избытком фурфурола в щелочной среде может сразу привести к смоле типа «резита». В этом случае начальным продуктом конденсации является карбинол, который дальше конденсируется в неплавкую «резольную» смолу.



В качестве промежуточного продукта при конденсации в присутствии бисульфата натрия в щелочной среде был выделен оксифенилфурилкарбинол (35).

Предполагается, что строение феноло-фурфурольных смол аналогично феноло-формальдегидным. Наиболее общим методом для получения феноло-формальдегидных смол является двухстадийный метод. В этом случае получают смолы новолачного типа с постоянной температурой плавления. Реакция идет обычно при несколько большем, чем эквивалентное, количестве формальдегида в присутствии кислот. Фурфурол и фенол в тех же условиях дают неплавкую студенистую массу. В случае фурфурола реакция, катализируемая кислотой, трудно контролируется, поэтому наибольший интерес представляет использование щелочных катализаторов. В этих целях применяют обычно карбонаты щелочных металлов, а также едкие щелочи. На практике лучшим катализатором считается едкий натр.

По аналогии с феноло-формальдегидными феноло-фурфурольные смолы могут быть получены в две стадии (36).

Сначала готовят жидкий полимер путем поликонденсации при низкой температуре. Затем смешивают смолу с наполнителем (аморфный уголь, графит), формуют и нагревают до отверждения. Вследствие того, что жидкая смола заполняет поры наполнителя, изделия получают с высокой механической прочностью (36).

Получение феноло-фурфурольных смол по методу НИИПластмасс (37) осуществляется в вакуум-варочных аппаратах при нормальном давлении.

Весьма большое значение для промышленного производства феноло-фурфурольных смол имеют преимущества, которыми обладает фурфурол перед формальдегидом. Перевозка и хранение фурфурола являются более экономичными, вследствие того, что фурфурол транспортируется в безводной форме, нет также необходимости растворять фурфурол в воде, как формальдегид. Значительно упрощается удаление воды в процессе варки смолы, т. к. фурфурол образует с водой азеотропную смесь, которая уносится из реакционной среды. Азеотроп после охлаждения расслаивается на два слоя. Нижний, фурфурольный слой снова может быть возвращен в реактор. Выход смолы составляет 150% от веса фенола вместо 108% в случае конденсации фенола с формальдегидом.

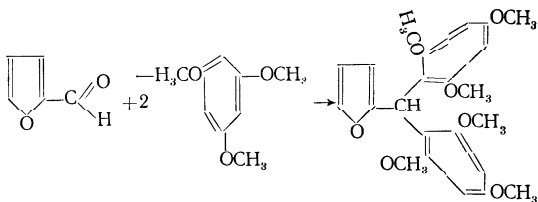
Кроме того, и по некоторым свойствам феноло-фурфурольные смолы лучше феноло-формальдегидных. Самым ранним производством на основе

феноло-фурфурольных смол были пластмассы, которые формовались в виде изделий с мягкими изгибами и плавилась при довольно высокой температуре (35, 39, 40, 41, 42). Жидкими они становились только при 350—400°. Смолы эти медленно застывают, что очень важно при изготовлении сложных изделий.

Жидкие феноло-фурфурольные смолы являются хорошими добавками к асфальто-пековой массе, служащей для изготовления аккумуляторных баков (43). Растворы фенол-фурфурольных смол используются в производстве пластика и для изготовления клеящих составов и лаков (44). Сочетания феноло-фурфурольных смол с кремнеорганическими дали материал, обладающий высокой теплостойкостью. Этот материал применяется, например, как скрепляющее вещество при прикреплении баллона электролампы к металлическому цоколю. Такое вещество должно обладать высокой сопротивляемостью к влажности и нагреву, отличной склеивающей способностью к металлу и стеклу в горячем и холодном состоянии (45).

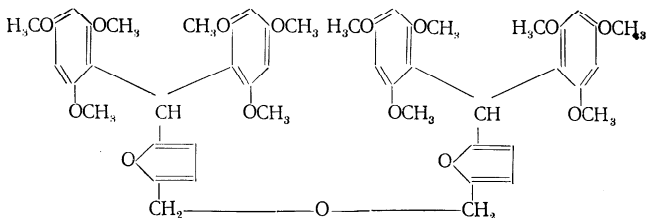
Смеси фурфурола с феноло-формальдегидными смолами нашли применение в абразивной промышленности как хорошее скрепляющее средство. Обычно смесь фурфурола, феноло-формальдегидной смолы и абразивного материала нагревают в формах до образования твердого нерастворимого продукта. Полученные таким образом изделия обладают высокой механической прочностью (91 а).

Фурфурол вступает в реакцию поликонденсации также и с трехатомными фенолами. При реакции фурфурола с триметилowym эфиром флороглюцина на холоду в присутствии разбавленной соляной кислоты в качестве промежуточного образуется продукт конденсации 1 молекулы фурфурола с двумя молекулами эфира флороглюцина:



Реакция с моно- и диметилowym эфиром флороглюцина идет аналогично.

При конденсации 5-оксиметилфурфурола с 1, 3, 5-триметоксибензолом получают (46) бимолекулярный эфир следующего строения:



Фурфурол и 5-оксиметилфурфурол легко конденсируются с α -нафтолом (47), в качестве промежуточного продукта образуется фурфуриден-бис- α -нафтол. Этот продукт окрашен в фиолетовый цвет. Н. Цонев, Н. Явнель (48) изучили эту реакцию с другими фенолами (*p*-гидрохиноном, β -нафтолом, *o*-гидрохиноном, крезолом, резорцином).

Фурфурол вступает в реакцию поликонденсации с альдегидами или кетонами в присутствии кислых или щелочных катализаторов. При этом образуются смолы, стойкие к кислотам и щелочам, которые применяются в производстве пресс-порошков (49). Из фурфурола и ацетона (50), фурфурола и метилэтилкетона (49) были получены смолы, используемые для приготовления лаков. Конденсация ацетона с фурфуролом проводилась в кипящем растворе 30-проц. щелочи с равными объемами реагентов. Щелочь можно заменить органическими основаниями и работать при повышенном давлении (51).

Смолы, полученные из фурфурола и окиси мезитила (52), обладают свойством высыхать в виде тонкой пленки.

Фурфуролкетонные продукты конденсации, пригодные для прессовочных композиций, получают, приливая смесь кетона и фурфурола к щелочи с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси была не выше 60°. Затем щелочь отмывают от смолы разбавленной фосфорной кислотой. Просушенную смолу смешивают с нафталинсульфокислотой и наполнителем. Смесь применялась для изготовления черных твердых прессованных изделий (53). При изготовлении фурфуролкетонных смол могут применяться диэтилкетон, винилаллилкетоны, пинаколины, форон, смесь кетонов (ацетоновое масло) ацетофенон и т. д. (54).

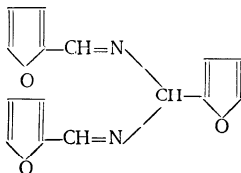
Ацетоно-фурфурольные смолы обладают ценным свойством совмещаться с ацетилцеллюлозой (55). В последние годы начали приготавливаться термостойкие смолы на основе фурфурола (1 моль) и различных кетонов (0,5 до 1 моля) в щелочной среде. Полученные смолы обрабатывают формальдегидом (0,5—2 моля) в присутствии кислотного катализатора (56). Полученный продукт легко совмещается с синтетическими каучуками и увеличивает стойкость резины к действию масел и химических реагентов.

При совмещении фурфуролкетонной и виниловой смол с акрилонитрильным каучуком получается мягкий продукт, нерастворимый в бензине, который применяется в производстве печатных роликов (57).

Некоторые из фурфуролкетонных смол обладают ценными клеящими свойствами (58).

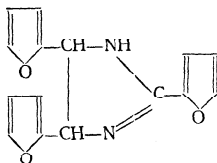
Фурфуrolацетоновые смолы используются при приготовлении лаков для типографских плит. Лак отличается большой износостойкостью. После облучения пленки из этого лака светом электрической дуги, пленка становится нерастворимой в газолиновом, терпентинном и других маслах (59). В последнее время интерес к фурфуролкетонным смолам значительно возрос в связи с применением этих смол в сочетании с эпоксидными смолами для производства стекло-текстолитов и других пластиков (60).

Фурфурол вступает в реакцию конденсации с различными азотсодержащими веществами. При взаимодействии фурфурола с аммиаком образуется гидрофурамид, который в присутствии кислоты превращается в



темную термопластическую смолу. Если гидрофурамид обработать сероводородом, то можно получить полимеры тиофурфурола (61).

Горячие водные щелочи превращают гидрофурамид в смолообразную массу, из которой может быть выделен изомер фурфурина (2, 4, 5-трифурфурилимидазолин) (62, 63).



Описаны различные методы получения смол из фурфурола и различных аминов, фурфурола и мочевины, замещенной мочевины, тиомочевины (64, 65, 66, 67, 68). Несмотря на большое число патентов на получение подобных смол, они еще не нашли широкого промышленного применения. Есть сообщение о попытке применения фурфуральанилиновых смол в авиационной промышленности (69).

Винтеркорн (70, 71, 72) установил, что фурфуральанилиновые смолы обладают свойством совмещаться с природными почвами, что может быть использовано при строительстве вспомогательных аэродромов. После обработки почвы смолой получается плотный слой.

Продукты конденсации фурфурола с мочевиной и меламином дают пластики с большей водостойкостью, чем у обычных аминопластов (73). Смолы, получаемые из фурфурола и тиомочевины, пригодны для приготовления литых пластиков.

В литературе имеется большое число патентов, в которых предсказываются интересные возможности для применения этих смол (64, 65, 66, 67, 68).

При конденсации фурфурола с лигнином и различными лигнинсодержащими растительными материалами образуются термореактивные смолы (74).

Применяют фурфурол и в производстве синтетических дубителей («синтаны»). Синтетический дубитель был получен из фурфурола и лиственной или торфяной смолы (75).

Пиццулиной (75) был получен синтан конденсацией гуминовых кислот с фурфуролом и формальдегидом с одновременным сульфированием.

Из высших фенолов, торфяной смолы и фурфурола были получены синтаны, близкие по свойствам к растительным дубителям (76).

Хорошими свойствами обладает синтан, полученный из резорцина и фурфурола (77).

В производстве смол фурфуриловый спирт имеет, пожалуй, большее значение и нашел более широкое промышленное применение, чем фурфурол. Фурфуриловый спирт легко превращается в смолы, которые обладают рядом очень ценных свойств, в том числе механической и термической устойчивостью. Широкое применение этих смол в промышленности объясняется не только тем, что это самые дешевые полимеры, получаемые в последнее время, но и большим разнообразием их свойств.

Подобные смолы могут получаться как непосредственно из фурфурилового спирта, так и при полимеризации его в комбинации с формальдегидом, с метилольными производными мочевины и меламина, фенолами, казеином, ненасыщенными кислотами и другими веществами (78).

Самоконденсация фурфурилового спирта протекает в присутствии кислот; бурной реакции можно избежать добавлением небольшого количества углекислого магния, бутиламина или других веществ, способных давать буферные растворы (79).

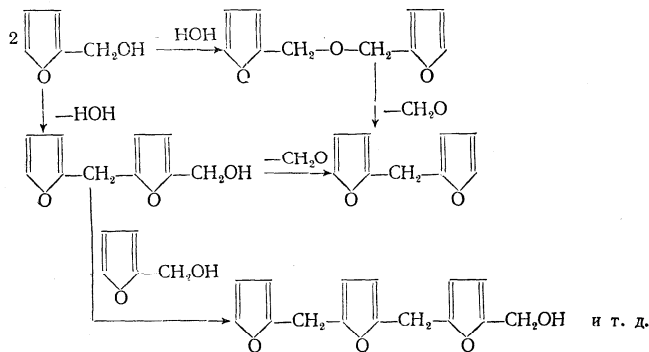
Кроме кислот, в качестве катализаторов предложены хлористый цинк, пятикислый фосфора (80), хлористая ртуть, иод (81, 82), хлорное железо, хлористый алюминий, хлорированные углеводороды, каучук, керо-

син и бензальхлорид (83). Преимущество органических катализаторов состоит в том, что они растворимы в фурфуриловом спирте.

Степень полимеризации фурфурилового спирта в значительной мере зависит от pH среды. В области pH 5—8 жидкая смола сохраняется в течение довольно продолжительного времени; чтобы полимеризация шла дальше, необходимо увеличить кислотность среды. Были выделены различные промежуточные продукты, которые дают некоторое представление о реакциях, имеющих место при образовании смол из фурфурилового спирта (82, 84, 85).

Если фурфуриловый спирт нагревается один или с кислотой, то первой стадией реакции является межмолекулярная дегидратация. Некоторая часть фурфурилового спирта дает фурфуриловый эфир, большая часть отщепляет воду за счет гидроксильной группы одной молекулы и водорода в α -положении — другой. Образуется 5-фурфурилфурфуриловый спирт. В продуктах реакции был обнаружен ди-2-фурилметан, он был выделен в незначительном количестве и получался, вероятно, как из фурфурилового эфира, так и из 5-фурфурилфурфурилового спирта. Формальдегид тоже был найден в реакционной смеси, хотя большая часть его в этих условиях превращается в полимер.

Наконец, удалось выделить продукт конденсации 3-х молекул фурфурилового спирта с отщеплением 2-х молекул воды. Все это дает основание представить нижеследующую схему уплотнения фурфурилового спирта.



Соответственно этой схеме, фурфуриловый спирт реагирует как дифункциональное соединение.

В самом простом случае при осмолении фурфурилового спирта образуются линейные полимеры, состоящие из фурановых колец, соединенных метиленовой группой; получается вязкая растворимая смола, подобная каучуку. Чтобы получился твердый полимер, необходимо к смоле снова добавить катализатор и нагреть. Полностью застывшие смолы — темно-окрашенные термически прочные тела, устойчивые к растворителям, кислотам и щелочам, поэтому они применяются для производства стойких композиций и покрытий. В связи с этим фурфуриловые смолы используются как антикоррозионные материалы в химической промышленности. Уже много лет полимер фурфурилового спирта применяется для покрытия лабораторных столов (86, 87).

Жидкие полимеры используются для повышения термоустойчивости синтетических каучуков, в качестве добавок, улучшающих прочность, гибкость и адгезию к непористым поверхностям.

На основе фурфурилового спирта в настоящее время изготавливаются антикоррозионные материалы типа «хавег» (США) и «фаолит» (СССР) (37, 88, 89), стойкие к кислотам и щелочам. Процесс изготовления этих материалов заключается в смешивании жидких фурфуроловых смол с асбестом и катализатором и отверждении их в формах при нагревании. Таким образом изготавливаются различные химически стойкие изделия, трубы, краны, различные сосуды.

Эти изделия термостойки и выдерживают резкие колебания температур.

Фурфуроловый спирт при поликонденсации в эмульсии в присутствии соляной кислоты дает эмульсии, пригодные для связывания волокнистых материалов. Эмульгаторами могут служить декстрин, казеинат аммония, желатин (90).

Фурфуроловый спирт применяют и для приготовления химически стойких цементов, — смешиванием жидкой смолы с графитом или двуокисью кремния в присутствии кислого катализатора. Полученные таким образом цементы стойки к кислотам, не обладающим окисляющим действием, и исключительно стойки к действию горячих концентрированных растворов едких щелочей. Они применяются в качестве скрепляющего средства для облицовки сосудов, используемых в пищевой и химической промышленности, а также для цементирования керамической плитки, используемой для покрытия полов на химических заводах (91).

Фурфуроловые смолы применяются и как клеящее средство. Они хорошо приклеиваются к дереву и бетону, но значительно хуже к металлам. Однако продукты совмещения фурфуроловых смол с поливинилбутиралем и поливинилформалем обладают хорошей адгезией и к металлам (37, 92).

СМОЛА ИЗ ФУРФУРОЛА И ФЕНОЛА

Получение (93)

45 г фурфурола, 75 г фенола и 11 г 20-проц. раствора едкого натра помещают в круглодонную колбу емкостью 500 см³. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают при 100° в течение 3—4 часов до образования смолы. Полученную смолу охлаждают до 60° и прибавляют к ней 30 г формалина, 7,5 г аммиака и 2,25 г нигрозины, хорошо размешивают и вновь нагревают при 80° в течение 1 часа 30 минут. Затем смолу упаривают в вакууме при небольшом разрежении (650 мм) и температуре 50—60°. Когда температура каплепадения достигнет 70—80°, упаривание прекращают. Выход смолы 110% от веса фенола.

ПРЕССПОРОШОК ИЗ ФЕНОЛОФУРФУРОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Получение (93)

400 г фенолофурфуроловой смолы растворяют в 200 мл этилового спирта в круглодонной колбе емкостью 1,5 литра при нагревании на водяной бане с обратным холодильником. Полученный раствор загружают в мешатель Вернер-Пфлейдерера емкостью 5 литров, прибавляют 12 г олеиновой кислоты и 60 г уротропина и смесь хорошо перемешивают до полного растворения уротропина, после чего прибавляют 400 г мумии и перемешивают еще 10 минут. Затем загружают при перемешивании 400 г древесной муки в три приема и продолжают перемешивание еще 1 час. Температура при перемешивании не должна превышать 45°. Готовую массу выгружают на противень и сушат в вакууме при 70—80° и разрежении не менее 500 мм в течение 2,5—3 часов. Для улавливания паров воды и спирта между вакуум-

сушилкой и насосом устанавливают конденсатор с приемником. После сушки массу измельчают в дробилке или ступке в мелкий порошок и просеивают через сито в 200 меж.

СМОЛА ИЗ ФУРФУРОЛА, ФЕНОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

60 г свежеперегнанного фурфурола, 100 г химически чистого фенола и 5 г 20-проц. едкого натра помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и термометром. Реакционную смесь нагревают на масляной бане при 115—130° до тех пор, пока не образуются два слоя. Затем температуру в колбе понижают до 70—80° и при энергичном перемешивании вводят 4 г 25-проц. раствора аммиака и 40 г формалина. Смесь перемешивают до полного растворения формалина в фурфурольной смоле, после чего нагревают осторожно на водяной бане при температуре 50° в течение 1,5—2 часов. Полученную смолу выливают в фарфоровую чашку, помещают в вакуум-сушилку и нагревают при 50° и давлении 20—50 мм до полного удаления воды. Смолу с т. пл. 45—50° дополнительно нагревают в течение 5—10 минут при температуре 90—100°. Полученная смола темно-коричневого цвета, хорошо растворимая в спирте и спирто-бензольной смеси. Эта смола в смеси с древесной мукой применяется для изготовления пресспорошков. Выход 140 г.

СМОЛА ИЗ ФУРФУРОЛА

Получение (94)

250—300 вес. ч. 10—15-проц. раствора едкой щелочи нагревают в аппарате с обратным холодильником и к кипящему раствору постепенно прибавляют 100 вес. ч. фурфурола. Раствор фурфурола и щелочи постепенно темнеет. После нагревания в течение нескольких часов щелочной раствор подкисляют соляной кислотой. При этом выпадает осадок черной смолы. Смолу промывают водой, высушивают и, если нужно, полимеризуют нагреванием до нужной температуры плавления. Лучшие результаты получаются при нагревании смолы со щелочью в автоклаве при температуре 140—150°. Полученная смола может быть использована для приготовления спиртовых и масляных лаков.

ФУРФУРОЛЬНО-МОЧЕВИННАЯ СМОЛА

Получение (95)

100 г мочевины конденсируют с 300 г фурфурола в присутствии 4 г NH_3 (20%). Вначале нагревают до 105° в течение 2 часов, а затем отгоняют воду. В остатке получают отверждаемую смолу, растворимую в этаноле, ацетоне, эфире, но нерастворимую в бензоле.

Смола пригодна для лаков, пропитки и литья.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Stanhouse, *Ann.* **35**, 301 (1840)
2. Berthelot, *Rivals, Compt. rend.* **120**, 1086 (1895)
3. A. Dunlop, F. Peters, *Jnd. Eng. Chem.*, **32**, 1639 (1940)
4. Marcusson, *Z. angew. Chem.* **32**, 113 (1919) C. Z., 1919, IV, 124
5. Marcusson, *Chem. Ztg.*, **44**, 43 (1920); C. A. **14**, 232 (1920)
6. Marcusson, *Ber.* **58**, 869 (1925)
7. Gortner, *J. Biol. Chem.*, **20**, 195 (1916)
8. Schütz, Sarten, Meyer, *Hoezforschung*, **1**, 2 (1947) C. A. **42**, 1419 (1948)
9. Blanksha, Ermond, *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 309 (1946)
10. Wessanen's Koniklijke Fabriken N.V. Dutch. Pat. **61**, 296 (1948) C. A. **41**, 7788 (1948)
11. D. Williams, A. Dunlop, *Jnd. Eng. Chem.* **40**, 239 (1948)
12. Takano, Tsuruta, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **70**, 335 (1949); C. A. **45**, 3190 (1951)
13. Jilari, *Gazz. Chim. Ital.*, **77**, 389 (1947); C. A. **42**, 2959 (1948)
14. A. Dunlop, F. Peters, *The Furans*, N. V., 1953, стр. 399
15. C. Harries, *Ber.* **31**, 47 (1899)
16. Nellensteyn, *Chem. Neekblad.*, **24**, 102 (1927) C. A. **21**, 2553 (1927)
17. Morrell, Philips, *J. Soc. Chem. Ind.* **59**, 144 (1940) C. A. **34**, 7629 (1940)
18. Marcusson, *Mitt. Materielprüfungsamt*, **40**, 245 (1922) C. A. **17**, 2423 (1923)
19. J. Dobereiner, *Ann.*, **3**, 141 (1932)
20. И. А. Трефилев, Е. В. Лифанов, *ЖОХ*, **11**, 182 (1941)
21. Брит. пат. 487, 604 (1938); C. A. **33**, 283 (1939)
22. Герм. пат. 677,868 (1939); C. A. **33**, 9495 (1939)
23. М. М. Котон, *ЖПХ*, **14**, 183 (1941)
24. П. П. Кобеко, Г. П. Михайлов, З. И. Новиков, *Ж. техн. физ.* **14**, 24 (1944)
25. В. О. Рейхсфельд, Всесоюзное совещание по вопросам использования пентозансодержащего сырья. Тезисы докладов АН Латв. ССР, 1955, стр. 59
26. Амер. пат. 2,390,446; C. A. **40**, 1688 (1946)
27. Амер. пат. 2,444,807; C. A. **42**, 7106 (1948)
28. Амер. пат. 2,401,769; C. A. **40**, 4898 (1946)
29. А. М. Шур, В. В. Андреев, *Ученые Записки КГУ*, т. 7, 85 (1953)
30. Амер. пат. 2,194,416; C. A. **34**, 4839 (1940)
31. Нем. пат. 717 171; C. A. **39**, 2347 (1944)
32. М. В. Лихошерстов, А. Е. Арсенок, Е. Ф. Зеберг и И. В. Карицкая, *ЖОХ* **20**, 630 (1950)
33. A. Baeyer, *Ber.*, **10**, 355 (1877)
34. A. Norton, *Jnd. Eng. Chem.* **1940**, **40**, 236
35. А. Е. Порай-Кошиц, Н. А. Кудрявцев, Б. Е. Машкилейзон, *ЖПХ* **6**, 686 (1933)
36. Амер. пат. 2,174,887; C. A. **34**, 835 (1940)
37. G. C. Бродский, Г. С. Петрова, Ф. А. Крупкина, Р. Я. Фискина. *Труды I Всесоюзного совещания по вопросам использования пентозансодержащего сырья*. Рига, 1958
38. Ам. пат. 1,393,147 — 149 (1922); C. A. **16**, 802—3 (1922)
39. Ам. пат. 1,451,783 (1923); C. A. **17**, 2035 (1923)
40. Ам. пат. 1,557,318 (1926); C. A. **20**, 397 (1926)
41. Ам. пат. 1,597,538—9 (1927); C. A. **20**, 3355 (1926)
42. Ам. пат. 1,705,493 (1929); C. A. **23**, 2310 (1929)
43. Амер. пат. 2,640,045; C. A. **47**, 9054 (1953)
44. Амер. пат. 2,394,375; C. A. **40**, 2681 (1945)
45. Амер. пат. 2,633,457; C. A. **47**, 8413 (1953)
46. *Parademetriu. Thesis, University of Leipzig* (1936)
47. Bredereck, *Ber.* **64**, 2856 (1931); **65**, 1110 (1932)
48. Н. Цонев, Н. Явнел, *Маслободно-жировое дело*, 1932, № 9, стр. 38
49. G. Mains, M. Philips, *Chem. Net. Eng.* **24**, 661 (1921)
50. Mounier, *Mat. grasses*, **4**, 4518 (1916); C. A. **10**, 1085 (1916)
51. O. Routala, O. Kuula, *Suomen Keimstihlehte*, **4**, 50-59, 15/6 (1931)
- 1932 1,296
52. Амер. пат. 2,461, 510 (1949); C. A., **43**, 3234 (1949)
53. Амер. пат. 1,584, 144 (1926); C. A., **20**, 2082 (1926)
54. Н. Шайбер, *Химия и технология искусственных смол*, Госхимиздат, 1949 г., стр. 264
55. Амер. пат. 1,902, 256 (1933); C. A. **27**, 3350 (1933)
56. Амер. пат. 2,363, 829 (1944); C. A., **39**, 3697 (1945)
57. Амер. пат. 2,545, 461 (1951)
58. Амер. пат. 2,461, 508 (1949); C. A., **43**, 3655 (1949)
59. Амер. пат. 1, 890, 593 (1931); C. A., **25**, 5741 (1931)
60. W. Brenner, *Materials and Methods*, **41**, №6, 102-104 e

61. Cahours, Ann., 69, 82 (1849) e
62. H. Schiff, Ber., 10, 1186 (1877)
63. Bieler, Tollens. Ann., 258, 110 (1890)
64. Амер. пат. 1,827, 824 (1932); C. A., 26,862 (1932)
65. Амер. пат. 1,951,526 (1934); C. A., 28,3606 (1934)
66. Амер. пат. 2,300, 208 (1943); C. A., 37,1806 (1943)
67. Амер. пат. 2,307,843 (1943); C. A., 37,3918 (1943)
68. Амер. пат. 1,840,596 (1932); C. A., 26,1812 (1932)
69. Maifort, Civil Aeronautics Administration, Technical Development and Evaluation Center, us. Dept. Commerce, Technical Development Report 136, 14, Indianapolis, Indiana, February 1951
70. Winterkorn, Ind. Eng. Chem., 30,1362 (1938)
71. Winterkorn, Am. pat. 2, 314, 181 (1943); C. A., 37,5215 (1943)
72. Winterkorn, Canadian Pat., 420,827 (1944)
73. Csuros, F. Vass, C. A., 33,7429 (1939); O. Sweeney, L. Arnold и др. Y. E. C. 44,1582 (1952)
74. И. П. Лосев, В. С. Каменский. Лесохим. пром., 1939, № 4, стр. 45
75. Г. Поварин, Синтаны и их синтез, сб. работ Цинлкожпрома № 3, 126 (1934)
76. Е. В. Липкина, Ф. Омпенко, Коллоидный журнал, 2,589 (1936)
77. А. Н. Михайлов, П. С. Коноваленко и др., Сб., Дубильные материалы СССР, вып. 4, Гизлеппром, 1936.
78. G. Fabre РЖ Хим. 30334 (1955)
79. Брит. пат. 677848; C. A.: 47, 346 (1953)
80. Heberer, Marschall. U. S. Pat., 2,095,250 (1937); C. A., 31,8761 (1937)
81. Roberti, D. Dinelli, Ann. chim. applicata, 26,321 (1936)
82. D. Dinelli, Marini, Bettolo, Gazz. Ghim. Ital., 71,117 (1941); C. A. 36,1928 (1942)
83. E. Wilson; C. A., 47,6171 (1953); амер. пат. 2,399, 055; C. A., 40, 4251 (1946)
84. A. Dunlop, F. Peters, Ind. Eng. chem., 34,814 (1942)
85. D. Dinelli, Marini, Gazz. chim. Ital., 67,417 (1937); C. A., 32,1261 (1938)
86. Амер. пат. 2,333,151; C. A. 38,1921 (1944)
87. Амер. пат. 2,367,312; C. A., 39,2765 (1945)
88. Канад. пат. 490680, РЖХ хим. 56858 (1955)
89. А. Р. Дунлоп, F. N. Peters, The Furans, N. Y., 1953, стр. 765
90. Амер. пат. 2,397,453; C. A., 40,3544 (1946)
91. А. Р. Дунлоп, E. N. Peters, The Furans, N. Y., 1953, стр. 785
- 91a. А. Р. Dunlop, F. N. Peters, The Furans, N. Y., 1953, стр. 771
92. Англ. пат. 700745, РЖ Хим. 2371 (1956)
93. К. Андрианов и Д. Кардашов, Практические работы по искусств. смолам и пластмассам, ГХИ, 1946
94. Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс, ГХИ, 1946, стр. 283
95. И. Шайбер, Химия и технолог. искусств. смол. ГХИ, 1949, стр. 317
96. Амер. пат. 2,231,623; C. A., 35,3848 (1941)
97. Амер. пат. 17-19, 440 (1934)
98. Амер. пат. 2,381,880; C. A., 39,5094 (1945)
99. Амер. пат. 2,381,881; C. A., 39,5094 (1945)
100. М. Е. Егорова, М. Л. Абрамова, ЖОХ, 23,1158 (1953)

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Помимо широкого использования фурфурола, фурфурилового спирта и ряда других производных фурана для получения искусственных смол, пластических масс и других полимерных материалов, что подробно было изложено выше (см. ч. II раздел 12), различные фурановые соединения рекомендованы и используются в качестве растворителей, пластификаторов, фармацевтических препаратов, физиологически активных веществ, а также красителей, антиоксидантов и пр.

Кроме того, фурановые соединения являются весьма перспективными полупродуктами в органическом синтезе, в том числе и при производстве компонентов полиамидных смол, полиэфиров и т. д., использующихся для приготовления высокопрочных синтетических волокон и др.

Принимая во внимание обширную сырьевую базу в виде разнообразного пентозансодержащего сырья, на которую опирается получение фурфурола, а следовательно и других фурановых веществ, все это имеет весьма большое значение для развития химической промышленности вообще и промышленности синтетических полимерных материалов в частности.

1. НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ФУРАНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Значительные количества фурфурола используются в настоящее время нефтеперерабатывающей и жировой промышленностью, где он находит применение как селективный растворитель и, по существу, незаменим. При очистке смазочных масел и других минеральных масел фурфурол позволяет отделить от парафиновых и нафеновых компонентов нежелательные ароматические и олефиновые вещества, которые избирательно в нем растворимы и задерживаются в экстракте. Процесс ведется в специальных экстракционных насадочных колонках при повышенной температуре; очищенные таким образом смазочные масла обладают значительно улучшенными качествами. Из экстракта фурфурол легко отделяется вновь перегонкой с водяным паром.

Растительные жиры (масла) при подобной обработке фурфуролом могут быть разделены на фракции, состоящие из более насыщенных и относительно ненасыщенных глицеридов. Таким образом, например, удается при экстракционном процессе разделить соевое и льняное масла на части, одна из которых представляет высококачественное высыхающее масло, а другая — улучшенное пищевое.

В применении к жирам из рыбьей печени такая экстракция приводит к избирательному извлечению витамина А. Так например, концентрат, полученный из масла печени т. н. собачьей акулы, составлял 19% к исходному маслу и содержал 82000 единиц витамина А на 1 г, в то время как исходное масло имеет всего 17500 единиц витамина А на 1 г. Имеются данные,

что можно достичь еще большей концентрации витамина в экстракте. В результате подобной обработки улучшаются также вкусовые качества и устраняется специфический запах первоначального масла.

Процесс разделения указанным методом с помощью фурфурола и нефти может быть приложен и к жирным кислотам различного молекулярного веса.

Очистка сосновой живицы также осуществляется экстракцией с помощью фурфурола, причем последний извлекает темноокрашенные примеси и, таким образом, достигается обесцвечивание основного продукта.

Технологические подробности подобных процессов и обзор литературы по этому вопросу изложен в ряде специальных статей (например, 1, 2).

Весьма важное промышленное применение фурфурола состоит в экстрактивной дистилляции близких по температуре кипения, но отличающихся по своей растворимости углеводородов C_4 (н. бутан, изобутан, 1-бутен, 2-бутен и бутadiен). В присутствии фурфурола нормальные летучести этих углеводородов изменяются настолько, что это может быть использовано для их разделения (см. табл. 1). Экстрактивное дистилляционное разделение на специальных заводах осуществляется в трех основных направлениях: н. бутан из 2-бутена, изобутан из 1-бутена и бутadiен из 1-бутена.

Источником указанных углеводородов являются крекинг-газы (3).

Таблица 1

Влияние фурфурола на относительную летучесть углеводородов C_4 (4)

Углеводороды	Относительная летучесть *	
	без растворителя	с фурфуролом + 4% воды
Изобутан	1,209	2,6
Изобутилен	1,070	1,666
Бутен-1	1,046	1,718
1,3 - бутadiен	1,000	1,000
Н - бутан	0,871	2,020
Транс-бутен-2	0,843	1,190
Цис-бутен-2	0,776	1,055

Отмечается также высокая растворяющая способность фурфурола по отношению к эфирам целлюлозы, многим смолам, различным ароматическим соединениям и т. д. Вследствие этого фурфурол предложено использовать для очистки канифоли, извлечения уксусной кислоты из ее водных растворов (5), очистки антрацена от различных примесей, как растворитель при пропитке дерева мышьяксодержащими веществами и, наконец, как растворитель для эфиров целлюлозы, виниловых и фенольных смол, а также для приготовления на его основе различных лаков (6).

В этих целях, кстати, могут быть с успехом применены и многие другие фурановые соединения, в том числе фурфуриловый и тетрагидрофурфуриловый спирты и их сложные эфиры, тетрагидрофуран, сложные эфиры пироглиевой кислоты и т. д.

Фурфуриловый спирт является, как и фурфурол, хорошим растворителем для фенольных смол. Употребляется наряду с фурфуролом и некоторыми другими фурановыми соединениями в текстильной промышленности как растворитель красителей и диспергент для труднорастворимых красок. Используется как связующее и смачивающее средство в абразивной промышленности. Предложен для экстракции и фракционирования масел. Фурфурилацетат является хорошим растворителем для экстракции пенициллина. Добавление небольших количеств фурфурилового спирта к моторным топливам улучшает их качество (7). Наконец, имеются сведения о том,

* Отношение давления паров углеводорода к давлению паров бутadiена.

что во время последней мировой войны в гитлеровской армии немцы употребляли в качестве горючего для реактивных снарядов V—1 и V—2 фурфуроловый спирт или смесь (т. н. Ergol), состоящую из указанного спирта с тетрагидрофураном, анилином и экстрактом из гудрона (8). Смесь его с азотной кислотой была предложена в качестве горючего для ракетных двигателей (9).

Тетрагидрофурфуроловый спирт нашел широкое применение в промышленности в качестве растворителя лаков, красителей, синтетического каучука, различных смол, эфиров целлюлозы, полистирола и винилацетата. Используется для очистки антрацена (10), который растворим в нем лучше сопутствующих ему примесей; в качестве антифриза с небольшой примесью кремнекислого натрия и буры (11, 12), причем выгодно отличается от других антифризов более низкой температурой замерзания и меньшей вязкостью. Применяется в косметике (13).

Эфиры тетрагидрофурфуролового спирта — хорошие диэлектрические материалы для конденсаторов.

Тетрагидрофуран — хороший растворитель для эфиров целлюлозы, алкидных смол, синтетического каучука; используется в больших количествах, как один из лучших растворителей поливинилхлорида (растворитель Т) и поливинилиденхлорида. Может употребляться как среда в реакциях Гриньяра, реакциях с ацетиленидом натрия, гидратом лития и алюминия, как экстрагирующее средство для различных физиологически активных веществ.

В качестве пластификаторов употребляются многие фурановые и тетрагидрофурановые соединения. Так например, дитетрагидрофурфурилфталат применяется как пластификатор полихлорвинила (14), эфир тетрагидрофурфуролового спирта и пироксалиновой кислоты предложен как морозостойкий пластификатор для пластических масс. Ценными пластифицирующими свойствами обладают эфиры тетрагидрофурфуролового спирта с кислотами хлопкового и касторового масла (15), малеиновой кислотой (16) и т. д. Как пластификаторы для эфиров целлюлозы и других высокополимеров могут также использоваться высшие тетрагидрофурановые спирты, образующиеся при гидрировании продуктов конденсации фурфурола, их сложные и простые эфиры (17—20).

Известно применение некоторых сложных эфиров фурфуролового спирта как пластификаторов и растворителей. В этих же целях употребляется дифурфуроловый эфир, образующийся из фосгена, диэтиленгликоля и фурфуролового спирта (21).

Фенилгидразон фурфурола предложен как мягчитель для бутадиенового каучука (22).

Исследовано использование фурфурола как замедлителя вулканизации каучука (23).

Ряд серосодержащих фурановых веществ применяются в резиновой промышленности в качестве ускорителей вулканизации каучука, в частности, соли дитиопироксалиновой кислоты и аминов (24), фурановые производные дитиокарбаминовой кислоты (25), соли 2-меркапто-4-тиазол-тиола-5 и фурфурил- или дифурфурил-аминов (26) и т. д. Для этого же может использоваться и фурфурин (27).

Некоторые из сернистых фурановых соединений предложены как антиоксиданты и ингибиторы коррозии (28).

Замещенные при азоте фурфуриламины используются как добавки к резине для замедления ее старения (29) и для изменения индекса вязкости каучука (30); подобное же действие оказывает фурфурилмеркаптан (30).

Известен ряд красителей фуранового ряда. Фурановые аналоги бензофлавона, малахитового зеленого и розанилина, полученные из фурфурола и соответствующих ароматических аминов, не нашли практического применения прежде всего из-за неустойчивости к действию света.

Получен также фурановый аналог трифенилметанового красителя, способный окрашивать шерсть и давать лаки с солями металлов (31). Исходя из фурфурола, сульфаниловой кислоты и анилина были синтезированы красители, пригодные для крашения шерстяных, шелковых и бумажных тканей (32). Наконец, некоторые продукты конденсации замещенного на арильные радикалы фурфурола с нитротолуолом после восстановления и диазотирования образуют азокрасители удовлетворительного качества (33). Для получения стильбеновых красителей могут использоваться продукты конденсации фурфурола с динитротолуолом (34). Известны и другие красители, содержащие в молекуле фурановые циклы (35, 36). Относительно полиметилловых красителей, образующихся при действии на фурфурол солей ароматических аминов см. выше (ч. 1). Некоторый интерес представляют пригодные для нужд цветной фотографии красители, полученные на основе фурфурола или иных фурановых соединений (37).

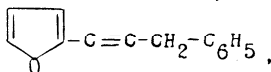
Весьма большое значение имело открытие среди фурановых соединений обширной группы биологически активных веществ, могущих использоваться в качестве лекарственных средств, гербицидов, инсектицидов, фунгицидов и репеллентов.

До недавнего времени поиски химиотерапевтических веществ велись, главным образом, в области ароматических соединений и азотсодержащих гетероциклов. Однако за последние двадцать лет были обнаружены многочисленные фурановые вещества, обладающие антибактериальной активностью и пригодные для лечения различных заболеваний.

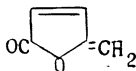
Хорошие антисептические свойства присущи ряду ртутных производных фурана, в том числе β -хлормеркурифурани, фенолртутной соли пирозлиновой кислоты, производным дифурилртути (38, 39).

Известной бактерицидной активностью обладает пирозливая кислота.

Некоторые фурановые соединения используются при синтезе антималярийных препаратов (40, 41). Известны и другие фурановые соединения, в том числе и растительного происхождения, обладающие ясно выраженными антибиотическими свойствами (42). К ним принадлежат, в частности, содержащийся в корнях растения *Carlina acaulis* — карлина-оксид

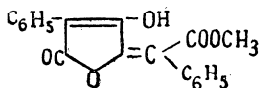


действующий на золотистый стафилококк в разведении 1 : 100000; анемонин и протеоанемонин,

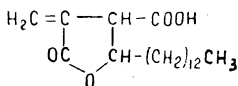


содержащийся в растениях

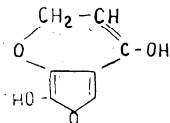
семейства лютиковых; пеницилловая кислота. $\text{OC} - \text{C}_5\text{H}_4\text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) = \text{CH}_2$ выделяемая из культуральных фильтратов *Penicillium rivetulum* и др. родственных видов; вульпининовая кислота, присутствующая в некоторых лишайниках и отвечающая формуле,



найденная в различных лишайниках протолитестериновая кислота; кла-



вацин, выделенный из культур разнообразных плесеней и другие.

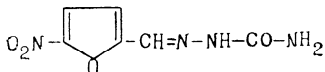


Однако наибольшее значение, пожалуй, имело открытие антибактериальных свойств, присущих различным производным α -нитрофурана, так как именно среди них были найдены вещества, из которых многие уже прочно вошли в медицинскую практику.

Появление новой группы химиотерапевтических препаратов — нитрофуранов, — помимо обнаруженного у них сильного и разностороннего антибактериального спектра действия, важно еще и потому, что эффективность многих сульфамидных препаратов и антибиотиков в последнее время значительно снижена в связи с появлением резистентных форм возбудителей инфекций.

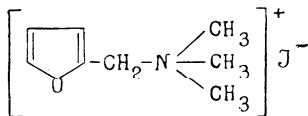
Нитрофураны оказались активными как в отношении грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов. Они применяются для лечения таких заболеваний, как дизентерия, брюшной тиф, дифтерия и др., а также в ветеринарной практике.

К числу наиболее известных препаратов этого типа принадлежит фурацилин, являющийся семикарбазоном нитрофурфузола:



Лечебные свойства этого препарата стали известны еще в 1944 г. (43), а затем были подробно изучены в СССР А. С. Гиллером и сотрудниками (44). Наряду с фурацилином в СССР выпускаются и другие лечебные нитрофурановые препараты, например фурадонин, фураксолон и т. д.

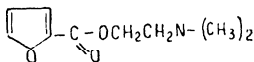
В медицинской практике используются фурановые препараты иного типа. Так например, иодистый фурфурилтриметиламмоний под



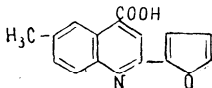
названием фурамон выпускается в СССР и употребляется при лечении глаукомы (45).

Многие другие производные фурфуриламина также обладают фармакологической активностью. Так например, в качестве антигистаминного препарата предложен N- α -диметиламиноэтил-N-пиридинфурфурил-амин и соответствующее галоидированное в фурановом цикле соединение (46); симпатолитическим средством является N- β -хлорэтил-N-бензилфурфурил-амин и т. д.

Серия эфиров пирослизевой и бромпирослизевой кислоты с различными аминспиртами была изучена А. Л. Мнджояном; некоторые из них под названием фуурокаины были предложены для замены новокаина как обладающие аналогичным действием, но менее токсичные (47). Примером подобных веществ может служить «фуурокаин № 1» — диметиламиноэтиловый эфир пирослизевой кислоты



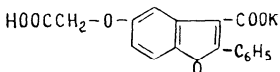
2-Фурилметилцинхониновые кислоты типа



действуют аналогично атофану, но менее токсичны.

Некоторые фурановые вещества являются стимуляторами роста растений.

А. П. Терентьевым и А. Н. Гриневым (48) синтезирована серия бензофурановых соединений, обладающих указанным действием, среди которых может быть упомянута калиевая соль 2-фенил-3-карбокси-6,7-дихлорбензофуран-5-оксиуксусной кислоты



В качестве фунгицидов, гербицидов и инсектицидов могут применяться как фурфурол, так и многие другие фурановые соединения; сам фурфурол предохраняет от плесени и развития бактерий водные растворы крахмала, клея и т. д. (6)

Для борьбы с сорняками рекомендуется смесь фурфурола с керосином или нефтью.

Такие фурановые производные, как фурилфенилкетон, некоторые хлорированные производные эфиров пирослизевой кислоты, сложные эфиры фенолов с пирослизевой и фурилакриловой кислотами являются хорошими средствами для борьбы с мухами (49, 50).

В течение 1942—1945 годов было исследовано 7500 различных органических соединений на действие против человеческой вши. Среди ряда активных препаратов оказались фурфурилиденацетон, N - (2-фурфурилиден)-o -толуидин, этилфурилакрилат (51).

Эффективным средством против москитов является 2-этилбутилфурилакрилат (52).

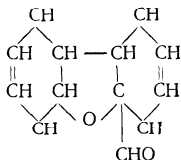
Хорошими репеллентами на одежде от солончаковых москитов являются тетрагидрофуриллевулинат, этоксиэтилфурилакрилат, изоамилфурилакрилат, 1-фурил-1-гексен-3-он, фурилнитроэтилен.

Эти препараты действуют также против комаров и предохраняют от плесени кожаную одежду (53).

Особенно велика потребность в репеллентах для защиты животных от мух, москитов, клещей. Были предложены репелленты R — 11 (2, 3, 4, 5-бис (Δ²-бутенилен)-тетрагидрофурфурол) и R — 440 (2, 3, 4, 5-бис (Δ²-бутенилен)-тетрагидрофурфуриловый спирт). Они оказались наиболее эффективными против мух. R — 11 активен для более широкого круга насекомых: может применяться против москитов, очень эффективен против тараканов и ряда других насекомых.

При тщательном исследовании условий применения этих репеллентов было установлено, что лучшей формой их использования является паста, втираемая в волосяной покров животного. Длительность действия репеллентов зависит от стабилизирующих добавок и может достигать 9—13 дней. Отмечено, что на солнце репелленты быстрее теряют свою активность, чем в тени, поэтому они более удобны для борьбы с конюшенными мухами и другими насекомыми.

Репеллент R-11, который является продуктом присоединения бутадиена к фурфурулу,



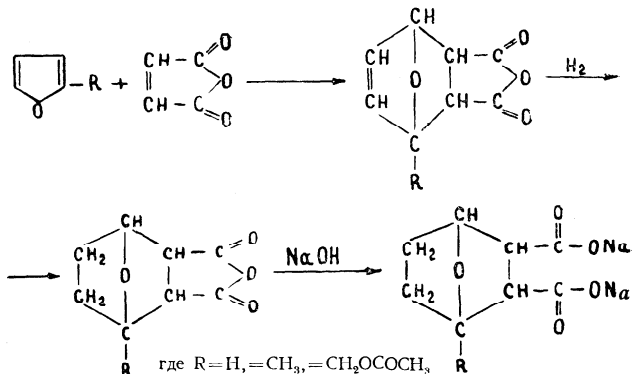
очень удобен в употреблении, т. к. он мало летуч и имеет слабый запах.

Для уничтожения насекомых во взрослой и личиночной форме применяются растворы, содержащие небольшие количества фурфурилиденацетона и фурфурилиденацетофенона в подходящем растворителе (54), а также семикарбазон фурфуrolа, 2-фурилакриламид, фурилакролеин (55, 56, 57).

Семикарбазон фурфуrolа и 2-фурилакриламид применяются в виде порошков для опыления плодовых деревьев, овощей.

Ценность этих препаратов в том, что они, защищая растения от насекомых, совершенно не вредят их листьям. Некоторые из фурановых соединений даже стимулируют рост растений, например, смесь фурфуrolа с ртутными соединениями (58).

На основе фурановых соединений готовят препараты, вызывающие опадание листьев, например, у хлопчатника. Это так называемые дефолианты. Получают их при взаимодействии фурана, сальвана и фурфурилацетата с малеиновым ангидридом с последующим гидрированием получающегося продукта и щелочной обработкой его:



Эти дефолианты известны под названием «эндоталы». 0,1% раствором «эндоталы» обрабатывают хлопчатник перед уборкой, через шесть дней после обработки происходит опадение листьев на 80—90% (59).

Интересно фунгисидное действие фурановых соединений. Имеются данные о применении в качестве средств борьбы с головней пшеницы таких препаратов, как ртутные производные фурфуrolа, фурфурилового спирта, полученные действием на эти соединения сулемы (HgCl_2); препарата неизвестного состава, образующегося при полимеризации фурфурилового спирта в присутствии HgCl_2 . Применяется для этих целей гидрофурамид, его ртутные производные, пироксалиевая кислота (60).

Для предохранения от плесени различных соевых соусов и приправ применялся 3-(2-фурил)-акриловокислый натрий. Этот препарат в течение 20 лет экспортировался США в Японию, где он использовался вместо коричневой кислоты.

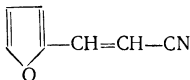
Новое фунгисидное средство «фураспор», выпускаемое в США, представляет собой 5-нитрофурилметилловый эфир, который особенно эффективен против стригущего лишая на голове (61).

Выше уже говорилось о применении фурфуrolа в смеси с керосином для борьбы с сорными травами. Еще более эффективным средством является растворимое в воде бисульфитное производное фурфуrolа. Этот препарат может использоваться в виде раствора и в виде порошка (62).

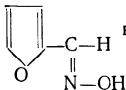
При исследовании новых потенциально биологически активных фурановых соединений было обнаружено, что некоторые из них обладают исключительно сладким вкусом (63). Например, нитрил пироксалиевой кислоты



в 100 раз слаще тростникового сахара, фурилакрилонитрил



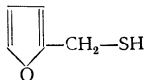
в 200 раз, син-фуральдоксим в 10 раз, антибензилфуральдоксим



сим в 100 раз, син-бензилфуральдоксим в 690 раз (64).

Интересно то, что оксимы других производных фурфуrolа с заместителями у 5-го углеродного атома цикла совсем не обладают сладким вкусом, например, оксимы 5-хлорфурфуrolа и 5-оксиметилфурфуrolа.

Некоторые производные фурана нашли применение как душистые вещества. Так, фурфурилмеркаптан



обладает ароматом кофе и

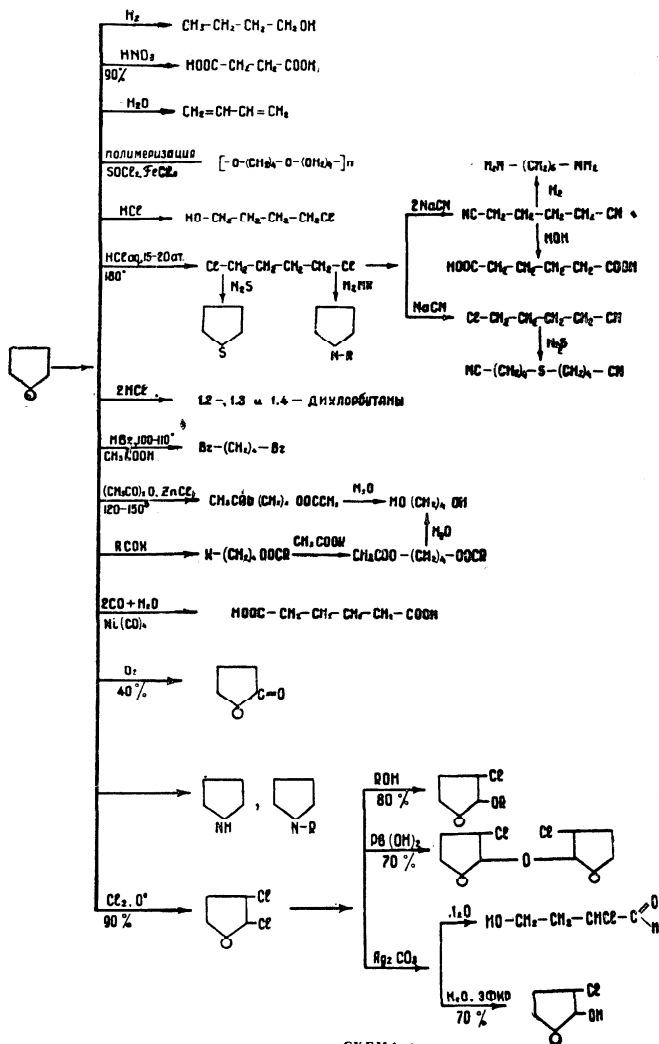
применяется в пищевой промышленности. Такие вещества как фурфуrol, эфиры пироксалиевой кислоты, фурилакриловая кислота, фурфурилбутилен используются в производстве душистых композиций (65).

Фуриакролеин имеет коричневый запах и нашел применение в парфюмерии.

2. ФУРАНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ПОЛУПРОДУКТЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Богатейшие возможности, таящиеся в фурфуrolе, как исходном материале для органического синтеза, обнаруживаются уже при каталитическом гидрировании этого альдегида, приводящем к получению разно-

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА



образных алифатических, тетрагидрофурановых и фурановых продуктов. Между тем, этим далеко не исчерпываются химические превращения фурфурола; выше, при рассмотрении химических свойств последнего, было показано, что фурфурол является источником для получения многочисленных фурановых веществ, могущих представлять интерес и как таковые, и для дальнейших синтезов. Среди них могут быть названы пирролизиновая кислота, фурановые непредельные альдегиды и кетоны, фурфуриламины, гидрофурамид, нитро- и галоидопроизводные, фуран и т. д.

Кроме того, почти все вещества, синтез которых возможен с хорошими выходами при каталитическом гидрировании фурфурола, а также и других более сложных фурановых соединений, в свою очередь, являются промежуточными для производства многочисленных продуктов и полупродуктов органического синтеза. Обзор подобных реакций приведен в ряде статей (66, 67, 68).

Здесь нам хотелось бы отметить, в самой общей форме, наиболее перспективные направления химической переработки фурановых соединений.

Посредством каталитического декарбонилирования фурфурола (69—72) образуется с хорошим выходом фуран. Каталитическое гидрирование последнего над никелем Ренея позволяет получить тетрагидрофуран с выходом до 95%, (73, 74).

Недавно был разработан метод гидрирования фурана без выделения его из продуктов декарбонилирования фурфурола, т. е. без разделения этих реакций. Общий выход тетрагидрофурана составлял 80% на исходный фурфурол (75). Тетрагидрофуран с выходом 64% образуется при деструкции тетрагидрофурфурилового спирта над Ni-Cu — катализатором (76). В Германии тетрагидрофуран в промышленных масштабах производился на основе формальдегида и ацетилен, через бутандиол.

На основе тетрагидрофурана может быть получена целая серия ценных полупродуктов для промышленности органического синтеза, как это явствует из схемы 1.

Важнейшими превращениями тетрагидрофурана являются: синтез 1,4-дихлорбутана, лежащий в основе получения компонентов полиамидного волокна — адипиновой кислоты и гексаметилендиамина; синтез бутадиена, легко образующегося при пропускании паров тетрагидрофурана над коксом, пропитанным H_3PO_4 (77); получение адипиновой кислоты по Реппе действием на тетрагидрофуран окиси углерода и тетракарбонила никеля (78). Имеет большое практическое значение также возможность получения из тетрагидрофурана с высоким выходом янтарной кислоты (79, 80), бутиролактона — окислением кислородом воздуха, 1,4-бутандиола и, наконец, производных пирролидина, тиофана и т. д., по Юрьеву (см. ч. I).

Таким образом, тетрагидрофуран представляет собой весьма перспективный исходный материал для производства синтетического волокна типа найлон, а также бутадиена. Не лишним будет упомянуть, что во время последней мировой войны в Германии 20% продукции бутадиена производилось из тетрагидрофурана (81).

Исходя из тетрагидрофурана может быть осуществлен также синтез капронового волокна в соответствии со схемой 3 (см. стр. 231).

Образующийся при гидрировании фурфурола тетрагидрофурфуриловый спирт также является весьма ценным полупродуктом в органическом синтезе. Схема 2 дает некоторое представление о важнейших реакциях этого соединения.

Получающийся из тетрагидрофурфурилового спирта при его дегидратации над Al_2O_3 дигидропиран обладает высокой реакционной способностью. Под влиянием различных катализаторов (BF_3 , перекиси и т. д.) он способен при низких температурах образовать различные полимеры.

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОПИРАНА.

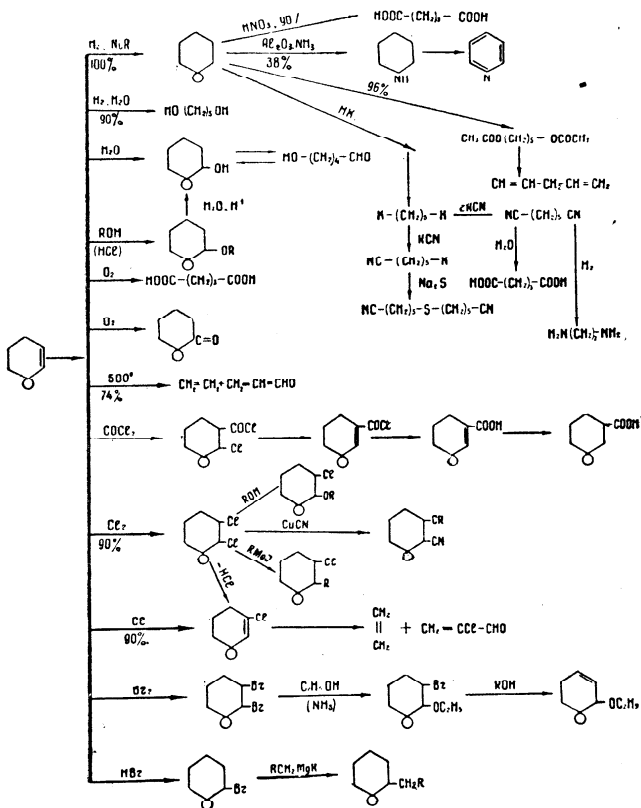
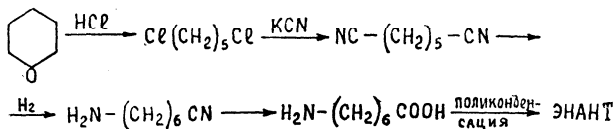


СХЕМА 4.

гидропиран является полупродуктом при производстве нового синтетического волокна энант (83). Синтез необходимого для его получения мономера ζ -аминоэнантовой кислоты осуществляется в соответствии со следующей схемой:



В настоящее время это наиболее экономически выгодный способ получения указанной кислоты.

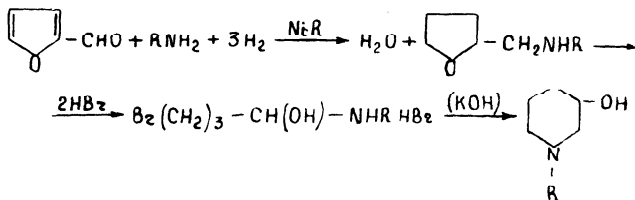
На основе дигидропирана возможен синтез и других ценных продуктов, в том числе лизина, δ -оксивалерианового альдегида, 1,5-пентандиола, валеролактона (окислением кислородом воздуха) и т. д. В определенных условиях дигидропиран с выходом до 74% перегруппировывается в циклопентанон (84).

Гидрирование более сложных фурановых веществ, например, продуктов конденсации фурфурола с различными кетонами и альдегидами приводит к образованию более высокомолекулярных производных тетрагидрофурана и алифатических соединений, в том числе многоатомных спиртов (20, 89). Уже указывалось, что многие из тетрагидрофурановых спиртов, полученных этим путем, а также их сложных и простых эфиров могут быть рекомендованы как пластификаторы высокополимеров (17, 18, 19).

Весьма интересные возможности для органического синтеза открылись в связи с изучением реакции электролитического алкоксилирования фурановых соединений (см. ч. II, раздел 9). Исходя из различных фурановых веществ, таким образом был осуществлен синтез трапанона, атропина, пиридиолов, пиридоксина (витамин В₆), производных пиридазина, пиррола, 1,6-диоксаспиро(4,4)нонена-2 и т. д.

Кроме того, известно, что производные тетрагидропирана, подобно тетрагидрофурану, могут быть превращены в соответствующие азот-, сера- и селенсодержащие гетероциклы, по Юрьеву (см. ч. I), что открывает широкие возможности для синтезов этих гетероциклов в конечном итоге из фурфурола.

Различные замещенные при азоте оксипиридины могут быть с выходом от 60 до 80% получены из фурфурола в результате следующих последовательных реакций (85, 86):



Известны способы превращения тетрагидросильвана, образующегося при гидрировании фурфурола, в пентадиены, могущие использоваться для синтеза каучука (87, 88) и т. д.

Все изложенное выше показывает важную роль, которую может играть фурфурол и другие фурановые соединения в различных областях народного хозяйства. Широкое использование фурфурола и его производных даст химической промышленности доступные и дешевые исходные материалы для дальнейшей переработки в пластические массы, высокополимеры и многочисленные полупродукты для промышленности основного органического синтеза.

Это в значительной мере будет способствовать выполнению директив XXI съезда КПСС о высоких темпах развития химической промышленности в СССР и созданию изобилия товаров широкого потребления.

Все сказанное выше свидетельствует также и о том, что углубленное изучение химии фурана и путей практического использования продуктов переработки фурфурола является насущной задачей химиков-органиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Кемп, G. Намилтон, Jnd. Eng. Chem., 40,220 (1948)
2. S. Gloyer, Ind. Eng. Chem., 40, 228 (1948)
3. C. Buell, R. Boatright, Jnd. Eng. Chem., 39,695 (1947)
4. A. Dunlop, F. Peters, The furans, 749, New-York, 1953
5. Амер. пат. 2.123.348, амер. пат. 2.255.235; С. А. 32,6672 (1938); С. А. 36,99 (1912)
6. F. Peters, Jnd. Eng. Chem., 31,178 (1939)
7. Амер. пат. 2.399.388; С. А., 46,8360 (1952)
8. E. Le maire, Jnd. Chim., 36,116-119, 138-9 (1949)
9. H. Seifert, M. Mills, Am. J. Phys. 15, 121 (1947); С. А. 41,6385 (1947)
10. Амер. пат. 1.764.031; С. 1930, II, 3106
11. Англ. пат. 468829; С. 1937, II, 4177
12. K. Clendenning, Can. J. Research, 26B, 209 (1948)
13. Брит. пат. 548.329; С. А., 38,460 (1944)
14. T. Vatanpochi, С. А., 48, 400 (1954)
15. Франц. пат. 822163, С. А., 32,5533 (1938); Tuttle, Koster, Modern Plast, 24,163 (1946)
16. S. Borglin, Jnd. Eng. Chem., 28,35 (1936)
17. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, Авт. свид. № 98254
18. А. А. Пономарев, А. А. Бенедиктова, Научный ежегодник СГУ за 1954 г., стр. 493.
19. А. А. Бенедиктова, А. А. Пономарев, Труды I Всес. сов. по вопросам исп. пентозансодержаш. сырья, 341, Рига, 1958
20. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, М. Д. Липанова, то же стр.435
21. Амер. пат. 2379252; С. А., 39,4623 (1945)
22. J. Ambelanu, Jnd. Eng. Chem., 40,2186 (1948)
23. А. Д. Степухович, ЖПХ, 22,605 (1949)
24. Амер. пат. 2386111; С. А. 40,764 (1946)
25. Амер. пат. 2150423, 2150422; С. А. 33,5230, 5231 (1939)
26. Амер. пат. 2382524; С. А., 39,5122 (1945)
27. Г. Я. Деснер, Маслободно-жировое дело, 2-3,36 (1931)
28. Амер. пат. 2480831, С. А., 44,321 (1950)
29. Брит. пат. 497778; С. А., 33,4078 (1939)
30. M. Jmoto; С. А., 46,2833, 2834 (1952)
31. D. Dineelli; С. А., 33,3787 (1939)
32. Miropescu, J. Nicolescu; С. А., 28,121 (1934)
33. H. Akashi, С. А., 46,8375, 9312 (1952)
34. A. Mangini, G. Modena, Рж. Хим. 48057 (1954)
35. И. М. Кифнер, Красова, Анилиноокрасочная пром. 3. 430 (1933)
36. Амер. пат. 2144220, А. С., 33,3172 (1939)
37. R. Thiers, A. Van Dormael, С. А., 46,7913 (1952)
38. Амер. пат. 2206804—5; С. А., 34,7546 (1940)
39. Амер. пат. 2022997, С. А., 30,820 (1926)
40. R. Andrisano, Gazz. Chim. Ital., 80,318-20 (1950)
41. R. Barkerts, J. Org. Chem., 18,153 (1953)
42. М. М. Шемякин, А. С. Хохлов, Химия антибиотических веществ ГХИ, 1953
43. M. C. Dodd, J. Stillman, J. Pharm. Exptl. Ther., 82,11 (1944)
44. Фурацилин и опыт его применения, Рига. 1953 г

45. Н. В. Хромов-Борисов, И. М. Юриш, Б.Д. Юдовская, ЖОХ, 24, 2056 (194)
46. Orcutt, Prytherch, J. Pharmacol, Exptl. Ther., 99,479 (1950)
47. А. Л. Мнджоян, ЖОХ, 16,751,767. (1946)
48. А. Н. Гринев, Н. К. Виевцева), А. П. Терентьев, ЖОХ 28, 1850 (1958)
49. С. Harikawa, C. A., 46,3218 (1952)
50. D. Dunelli, S. Carboti, Am. Chem. applicata, 41,391 (1951)
51. C. N. Eddy, N. Carson, J. Econ. Entomol., 39,763 (1946)
52. C. Deonier, H. Jones, H. Juch, J. Econ. Entomol., 39,459 (1946)
53. C. Smith, D. Burnett, J. Econ. Entomol., 42,439 (1949); C. A., 44 6567 (1950)
54. Амер. пат. 2.212529; C. A., 35,578 (1941)
55. Амер. пат. 2.261735; C. A., 36,1138 (1942)
56. Амер. пат. 2.224243; C. A., 35,1926 (1941)
57. M. Swingle, E. Mayer, J. Gahan, J. Econ. Entomol., 37,672 (1944)
58. L. Gentilini; C. A., 40,3218 (1946)
59. И. П. Цукерваники др. Докл. АН Узб. ССР, 1954, 9, 13-17
60. G. Borzini, G. Battista, Ricerca Sci., 10,878 (1939)
61. A. Dunlop; F. Peters, The furans, 727, N. V. 1953
62. Амер. пат. 2.537995, C. A., 45,3988 (1951)
63. H. Gilman, A. Hewlett, Jowa St. Coll. J. Sci., 4,27 (1929); C. A., 24. 1640 (1930)
64. H. Gilman, J. Dickey, J. Am. Chem. Soc., 52,2010 (1930)
65. Н. Фабер, Seifensieder Ztg., 66,534,554,574 (1939); C. A., 33,7487 (1939)
66. А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова. Успехи химии, 20,589-620 (1951)
67. R. Paul, Bull. soc. chim. Fr., № 3/4, 159 (1947)
68. R. Paul, Bull. soc. chim. Fr., 5,838 (1956)
69. Амер. пат. 2.374.149. C. A., 40,366 (1946)
70. Wilson, J. Chem. Soc., 1945,61
71. Брит. пат. 575362; C. A., 41,5551 (1947)
72. Hard, J. Am. Chem. Soc. 54,2532 (1932)
73. R. Paul, Bull. soc. chim. (5), 6,1166 (1939)
74. J. Gloske, O. Avers, J. Am. Chem. Soc., 56,2144 (1934)
75. К. И. Купенко, Получение некоторых полифункциональных соединений из фурфурола.... Автореф. дисс. АН СССР, 1956
76. Амер. пат. 2366464; C. A., 39, 1882 (1945)
77. Брит. пат. 506038; C. 1939, II, 2162
78. W. Rerpe, Modern Plastics, 23, № 6, 169,218 (1946)
79. Амер. пат. 2312468; C. A., 37,4748 (1943)
80. С. А. Гиллер, Е. В. Зариньш, Изв. АН. Латв. ССР, № 5, 9 (1950)
81. O. Cross, Jnd. Eng. Chem. 40,217 (1948)
82. Брит. пат. 558106; C. A., 39,3539 (1945)
83. Ф. Мандросова, Всес. сов. по вопросам използв. пентозансодержаш. сырья, Рига, 1955, 42
84. C. Wilson, J. Am: Chem. Soc. 70,1311 (1948)
85. R. Paul Bull. soc. chim. (5). 12,827 (1945)
86. R. Paul, S. Tchelitcheff, Bull. soc. chim., (5), 13,385 (1946)
87. Амер. пат. 2458001; C. A., 43,2805 (1949)
88. Амер. пат. 2273484; C. A., 36,4371 (1942)
89. C. Russell, K. Alexander, J. Am. Chem. Soc. 74,4543 (1952)

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(Номера страниц, на которых приводятся прописи синтезов
препаратов, выделены жирным шрифтом)

- Автоклавы 92 и сл., 96
Адипиновая кислота 199, 201
Азелаиновая кислота 200
Акрилонитрил 209
Акролеин 9, 17
Алкоксилрование и ацилоксилрова-
ние фуранов 10 и сл., 171, 233 и сл.
интрамолекулярное фурановых
спиртов 173
электролизер для 175
γ-(*н*-Амил) бутиролактон 198
4-Амино-5-ацетаминно-2-фуранкарбоно-
вая кислота 134
п-Аминобензойная кислота 142
п-Аминодиметиланилин 139
3-Амино-2,5-диметилфуран 134
3-Амино-2-метилфуран 134
5-Аминопиррослизевая кислота см.
5-аминофуран-2-карбоновая кис-
лота
5-Амино-2-тиофенэтилкарбоксилат 134
1-Амино-1,3,4-триазол 139, 140, 141, 142
п-Аминофенол 139
5-Аминофуран-2-карбоновая кислота
133
φ-Аминоэнантовая кислота 233
4-Амино-1-этилнафтаат 134
Анизол 23
Анилин 15, 17, 132
Аскорбиновая кислота 37
Атропин 233
Ацетальдегид 50, 51, 52, 54
2-Ацетилфуран 7, 16, 81, 124, 125,
136, 150
2,4-динитрофенилгидразон 82
Ацетил хлористый 195
5-Ацетаминопиррослизевая кислота 133,
134, 166
этиловый эфир 146, 166
Ацетиленидикарбоновая кислота 8
диэтиловый эфир 9
Апетоксинитрогидрофуран 11
Ацетон 50, 55, 56, 106, 214
Ацетопропанол 12
Ацетоуксусный эфир 49, 164
Ацетофенон 7, 49, 57
N-Ацетофурфуриламиноэтанол, аце-
тат 145, 173, 181
Бензальхлорид 216
Бензилфуральдоксим — *анти* 228
Бензойная кислота
метилловый эфир 14
этиловый эфир 15
Бензойный альдегид 7, 48, 50, 58
Бензол 8, 11—19, 23—25, 27, 30, 108,
109
Бензолсульфокислота 201
(2, 3, 4, 5-Бис (Δ²-бутенилен)-те-
трагидрофурфуриловый спирт
(*R* — 440) 226
2, 3, 4, 5-Бис-(Δ²-бутенилен)-тетра-
гидрофурфуrol (*R* — 11) 226
2,5-Бис-(3-метиламинобутил) фуран
136
2,5-Бис-(3-оксобутил) фуран 135, 136
2,5-Бис-(3-фуриллалиден) цикло-
пентанон 60
2-Бромфуран 8, 76
3-Бромфуран 8
5-Бромметилфуран-2-карбоновая кис-
лота
метилловый эфир 82
этиловый эфир 83
5-Бромфуран-2-карбоновая кислота
31, 78, 79
этиловый эфир 14
5-Бромфуран-3-карбоновая кислота 75
1-(5-Бромфурфурилиденамино) 1, 3,
4-триазол 140
5-Бромфурфуrol 76, 78, 136, 140,
155
1,3-Бутадиен 13, 16, 209, 210, 230
233
1, 4-Бутандиол
диацетат 194, 230
Бутиламин 215
н-Бутилбромид 123, 126
2-Бутил(втор)-5-метилфуран 8
α-Бутилтетрагидрофуран 195
Бутил-(α-тетрагидрофурил)
карбинол 195, 196
н-Бутилфурилкарбинол 123
Бутилхлорид (трет.) 14
Бутиролактон 230
Виниловый эфир 24
Валеролактон 233
Винилфенилкетон 9, 17
Вульпиновая кислота 224
Винилфуран 209
2, 2, 3, 4, 5, 5-Гексабромдигидро-
фуран 13
2, 2, 3, 4, 5, 5-Гексабромтетрагид-
рофуран 13
1, 4-Гександиол
диацетат 195

- Гексаметилендиамин 230
Гексен-2 15
н-Гексиллевулиновая кислота
этиловый эфир 189
Гептаметилендиамин 231
Гептан-3-диол 1, 7
диацетат 195
1, 3, 7 — Гептантириол
триацетат 195
Гептен 15
γ-(н-Гептил)-бутиролактон 190
Гидразингидрат 117, 164
6-Гидрокситропанон 175
Гидрофуранид 5, 137, 214, 228, 230
Гидрохинон 77, 213
Глутаровая кислота 230
- 3, 4-Диаминофуран 135
2,5-Диацетокси-2,5-дигидрофуран
171, 172
2, 4-Дибромамилацетат 194
1, 4-Дибромбутан 194
2,5-Дибром-2,5-дигидрофуран 171, 173
α, β-Дибром-β-формилакриловая
кислота 191
2, 5-Дибромфуран 13
Дибромфуран-2-карбоновая кислота
79
Дивинил см. бутадиев-1, 3
Дивиниловый эфир 13, 19
Дигидриндан 230
2, 3-Дигидропиран 195, 196, 202,
204, 230, 232
2,5-Дигидрофурфуроловый спирт 12
Диизопропенил 16
1, 4-Диодбутан 197
2, 5-Диодфуран 75
н-α-Диметиламиноэтил-N-2-пиридин-
фурфуриламмин 225
Диметиламин 154
солянокислая соль 136
5-Диметиламинометилфуран-2-карбо-
новая кислота
бутиловый эфир 150
изобутиловый эфир 156
изопропиловый эфир 156
пропиловый эфир 156
этиловый эфир 156
Дибутиламин 136
5-Дибутиламинометилфуран-2-карбо-
новая кислота
бутиловый эфир 156
изобутиловый эфир 156
изопропиловый эфир 156
пропиловый эфир 156
этиловый эфир 156
Дипропиламин 136
5-Дипропиламинометилфуран-2-кар-
боновая кислота
бутиловый эфир 156
изобутиловый эфир 156
изопропиловый эфир 156
пропиловый эфир 156
этиловый эфир 156
Диэтаноламин 136
5-Диэтиламинометилфуран-2-карбо-
новая кислота
бутиловый эфир 156
изобутиловый эфир 156
изопропиловый эфир 156
пропиловый эфир 156
- этиловый эфир 156
Диметилформамид 136
2, 5-Диметилфуран 8, 9, 10, 11, 16,
27, 31, 99
2, 5-Диметил-3-фуриламмин 136
Диметилфурфуриламмин 154
2, 5-Диметокси-2, 5-дигидросильван
176
2, 5-Диметокси-2, 5-дигидрофуран
173, 176, 179.
2, 5-Диметокси-2, 5-дигидрофурфурилпро-
панол
ацетат 178
2, 5-Диметокси-2, 5-дигидрофурфурил-
оловый спирт
ацетат 178
2,5-Диметокситетрагидрофурфурилбута-
нол-3, 180
ацетат 179, 180
2,5-Диметокситетрагидрофурфурилбута-
нон-3, 181
2, 5-Диметокси-2,5-дигидрофурфурилбута-
нон-3 179, 180
2, 5-Диметокси-2-(α, α-диметоксизетил)
тетрагидрофуран 174
2, 5-Диметокси-2, 5-дигидрофурфурил-
аминоэтанол 181
2, 5-Диметокситетрагидрофурфурил-
аминоэтанол 182
2, 5-Диметокситетрагидросильван 177
Динитротолуол 224
Диоксан 110 — 113, 150, 151
Диоксандибромид 16
1, 6-Диоксаспиро (4,4) нонан 12, 87
112
2-метокси-7-метил-184.
2-метокси-186
2-метокси-7-метил-7-метил-7-этил-186
2-фенил-113
2-бутил-113
2, 2-диметил-114, 115
2-метил-112, 184
2-метил-2-этил-115
2-метил 2 пропил 116
2-метил-2-бутил-116
2-метил-2-изобутил 116
2-метил-2-изоамил-116
3-метил-2-фенил-114
1, 6-Диоксаспиро (4,4) нонан
2-метокси-183, 187
2-метокси-7-изобутил-185
2-метокси-7-метил 181, 184
2-метокси-7-метил-7-этил-185, 186
- Дипольные моменты
фурана 27
тетрагидрофурана 27, 193
дивинилового эфира 27
алифатических эфиров 193
Литетрагидрофурфурилпропиловый эфир
199, 202
Дитетрагидрофурфурилфталат 223
Дитиопирозлизевая кислота 223
Диуральциклогексапон см. дифурфу-
рилиденциклогексанон
Ди-2-фурилметан 216
β-Дифурилмочевина 134
Дифурфуриламмин 135
Дифурфурилиденацетон 135
Дифурфурилиденциклогексанон 59, 63,
64, 135

2, 5-Дифурфуриденциклопентанон 59

Дифурфуриловый эфир 223

Дифурфурилэтиламин 154

1, 4-Дихлороутан 194, 230

Дихлордибутиловый эфир 194

2, 5-Дихлормеркурифуран 84

2, 3-Дихлортетрагидрофуран 196

2, 5-Дихлорфуран 17

Дихлорэтан 82

Диэтиламин 153, 156

5-Диэтиламинотетилфуран-2-карбоновая кислота

метилловый эфир 156

1-Диэтиламино-4-оксипутандиен-1,3 21

Диэтилкетон 214

Изоамилбромид 128

Изоамиллевулиновая кислота

этиловый эфир 180

Изоамилфурилакрилат 226

2-Изоалероил-3-метилфуран 37

γ -Изогексилбутиролактон 190

Изомасляный альдегид 49, 65

Изопрен 16

β -Изопропилфуран 172

Изопропил хлористый 14, 74

Индол 16

2-Иод-5-нитрофуран 75

2-Иод-фуран 76

1-(5-Иодфурфуриленамино)-1, 3, 4-триазол 141

5-Иодфурфуrol 78, 139

Катализаторы гидрирования 90 и сл., 96 и сл.

Каталитическое гидрирование и восстановление фурановых соединений 11 и сл., 23, 85—87

Каучук синтетический 219, 223

Кетен 106, 107

4-Кетонановая кислота 189

этиловый эфир 189, 190

Клавадин 225

Конденсация фурилпентадиенала

с циклопентаном 61

Коричный альдегид 50

Красители фуранового ряда 222 и сл.

Крезол 213

Кротоновый альдегид 9, 17, 50, 54

Ксилол 106

Кумалиновая кислота

метилловый эфир 158

Кумарон 16

Левулиновая кислота 49

Левулиновый альдегид 19

Лекарственные и биологически активные вещества 224—228,

Лизин 233

Магнийбромбутил 126, 129

Магнийбромизобутил 130

Магнийбромизопропил 123, 131

Магнийбромэтил 123, 125, 131

Магнийхлорпропил 129

Малеиновая кислота

натриевая соль (кислая) 192

Малеиновый ангидрид 8, 166, 169—171, 227

Малоновая кислота 49, 68

этиловый эфир 68

Меламин 215

2-Меркапто-4-тиозол-тиол-5 223

Метиламин 136

2-Метил-5-(5-амино)-этилфуран 154

2-Метил-5-(5-анилино)-этилфуран 154

5-Метил-2-ацетилфуран 136, 154

Метилбензилфурилкарбинол 126

Метилбутилкетон 110

Метилвинилкетон 9, 17

Метилгексилкетон 59

Метилентетрагидрофуран 195, 196

Метилизоамилфурилкарбинол 126

Метилизогексилкетон 56

2-Метил-5-изопропилфуран 8

Метил иодистый 127

Метилкетон 49

Метил-н. бутилкарбинол 126

Метиловый спирт 146, 147

3-(4-Метил-3-пентенил) фуран (перил-лон) 37

2-Метил-3-пиридинол 174

5-Метил-3-пиридинол 174

Метилпиррилкетон 62

5-Метилпирролизевая кислота 11

Метилформамид 136

2-Метил-1-(α -тетрагидрофурил)-3-фе-

нилпропан 102

2-Метилфуран 8, 9, 10, 16, 17, 19,

27, 31, 32, 154, 169, 172, 177, 227

2-Метилфуран-3-карбоновая кислота 157

5-Метилфурилакролеин 51, 52

Метилфурилаллиловый спирт, фурил-уретан 119

1-(5-Метилфурил)бутен-1-он-3, 55

Метилфурилкарбинол 123

Метилфурилкетон, см. 2-ацетилфуран

β -(5-Метил-2-фурил)-н. масляный альдегид 8

3-Метил-5-фурилпиразолия 117, 118

5-Метил-2-фурилпропанол-1 113

2-Метил-3-(α -фурил) пропен-2-аль 53

3-(2-Метил-5-фурил)-пропен-2-аль 52, 60, 61, 119

3-(2'-Метил-5'-фурил)-пропен-2-ол-1 119

ацетат 110

1-Метил-2-фурилциклопропан 117

2-Метил-3-фуриламид 134

1-(5-Метилфурфуриленамино)-

1, 3, 4-триазол 139

5-Метилфурфуриленациетон 55

5-Метилфурфуриленациетон 8

5-Метилфурфуридиметиламин 154

5-Метилфурфуrol 42, 44, 51, 52, 56,

59, 136, 137, 139

3-Метил-5-цианофуран 11

Метилэтилкетон 214

Метилэтилфурилкарбинол 125

2-(β m-Метоксифенилэтил) фуран 8

Молекулярная рефракция фурановых соединений 27 и сл.

сопоставление с алифатическими и бензольными 27 и сл.

экзальтация 29

Монофуриальниклогексанон см. моно-

фурфуриденциклогексанон

Монофурфуриденциклогексанон

49, 62, 63, 149

Монохлоруксусная кислота 69

Моноэтаноламин 137

Морфолин 18, 136
Мочевина 106, 215, 218
Муравьиная кислота 5, 153, 207, 208

Нафталинсульфо-кислота 214
 α -Нафтилуретан 119
 α -Нафтойная кислота 23
 α -Нафтол 213
 β -Нафтол 134, 213
п-Нитроанилин 190
т-Нитроанилин 22
Нитробензол 15
п-Нитро-бензолдиазотат 134
Нитрометан 49, 69
5-Нитропирометилсоединенная кислота 11, 165, 166
 этиловый эфир 81, 133, 134, 146, 165
п-Нитростирол 9
1-(*п*-Нитрофенил)-пирролаль-2 22, 190
N-Нитрофенилпирролиден-*т*-нитро-анилин 22
2-Нитрофуран 31, 74, 225
5-Нитрофурилметиловый эфир 228
 β -Нитро- α -(α -фурилэтилен) 49, 69, 70, 226
5-Нитро-2-фурилхлорид 164, 165, 166
5-Нитрофурилэтилен-*п*-аминобензойная кислота 142
Нитрофурилметиловый эфир 228
1-(5-Нитрофурилэтиленамино)-1, 2, 4-триазол 141, 142
5-Нитрофурил 11, 80, 142, 143
 семикарбазон (фурацилин) 80, 225
 диацетат 70, 80, 141
Номенклатура фурановых соединений 31 и сл.

γ -Оксивалериановый альдегид 233
Оксиметилфурил 37, 39, 207, 213
 γ -Оксинонановая кислота 190
 амид 190
Оксифенилфурилкарбинол 212, 213
 α -Оксифуран 19
1, 4-Октандиол 195
 диацетат 195

Параформальдегид 17, 18, 83
Пеницилловая кислота 224
1, 5-Пентандиол 233
1, 2, 5-Пентантриол 19
 триацетат 195, 198
Пентин 4-ол-1 204
 нафтилуретан 205
Пентозансодержащее сырье 3, 38—43, 45
 α -Пиколинметилендиол 49
Пимелиновая кислота 231
Пиперидин 68, 136, 140
Пиридазин 11
Пиридин 11, 49, 64, 68, 81, 161, 205
Пиридинбромид 77
3-Пиридинол 174
Пиридинсульфотриоксид 15, 16
Пиридоксин 233
Пирокатехин 174
Пиррол 6, 11, 16, 20, 21, 25, 188, 233
Пластфикаторы
 на основе тетрагидрофурановых соединений 223

на основе фурфуролового спирта 223

Полимеризация
 метилфурилэтилена 210
 винилфурана 209
 фурана 208, 209
 фурилакриловой кислоты 210
 1-(α -фурил)-бутадиена 210
 фурфуrolа 206 и сл.
 эфиров фурилакриловой кислоты 210

Полиметиленовые красители
 из фурфуrolа 22 и сл.
 из фурилакролена 22 и сл.
Пропионовый альдегид 53
Пропенилэтилкетон 15
 α -*п*-Пропилфуран 99
Пропил- α -фурилкарбинол 123
Протолихестериновая кислота 225

Реакции:
 восстановительного аминирования фурановых альдегидов и кетонов 135 и сл.
 галоидирования фуранов 16 и сл, 74
 Гаттермана 17 и сл., 74
 Гриньяра 23, 121 и сл.
 диенового синтеза 8 и сл., 167 и сл.
 замещения 73
 Канинциаро 48 и сл., 157 и сл.
 Кижнера 85
 кетонового и альдольного уплотнения 48 и сл.
 Лейкарта 135, 136
 Манниха (аминоалкилирования) 18, 135
 меркурирования 17, 73
 нитрования 11 и сл., 74 и сл.
 Перкина и Кляйзена 49
 сульфирования 15 и сл.
 Фриделя-Крафуса 14 и сл.
 Юрьева 20, 187 и сл.

Резорцин 213, 215
Роданин 69

Сахароза 42
Селенофен 21
Семикарбазид солянокислый 80
Сильван см. 2-метилфуран
Синтаны 215
Синтезы на основе:
 дигидропирана 231
 тетрагидрофурана 229, 230
 тетрагидропирана 231 и сл.
 тетрагидрофурфуролового спирта 230, 231
Слизевая кислота 5, 158
Смолы:
 резольные 211
 фенолфурфурольная 210, 212, 217
 пресспорошок 217
из фурфуrolа 218
 фурфурольно-кетонные 214 и сл.
из фурфуrolа и аминов 214, 215
 фурфуролового спирта 215 и сл.
 фурфурольномочевинные 218
 фурфурольные 212—214, 217, 218
из фурфуrolа, фенола и формальдегида 218

Спектры поглощения фурановых соединений 26 и сл.

Терморегулирующие устройства 93 и сл.

Тетрагидрофурановые соединения, свойства 193 и сл.

Тетрагидрофуран 21, 98, 193, 194, 196, 197, 223, 229, 230, 233

2, 3, 4, 5-Тетрабромфуран 13

Тетрагидропиран 203, 204, 233

Тетрагидрофурановые спирты 91, 101, 233

1-(α -Тетрагидрофурил)-5-аминогексан 152

1-(α -Тетрагидрофурил)-3-ацетамидобутан 150

1-(α -Тетрагидрофурил)-5-ацетамидогексан 151, 152

1-(α -Тетрагидрофурил)-бутанол-3 112, 196

1-(α -Тетрагидрофурил)-гептанол-3 113 ацетат 113

1-(α -Тетрагидрофурил) 3,5 диметилгексанол-3 116

1-(α -Тетрагидрофурил)-3,6-диметилгептанол-3 116

Тетрагидрофурфуриллевулинат 226

1-(α -Тетрагидрофурил)-3-метилбутанол-3 114

1-(α -Тетрагидрофурил)-3-метилгексанол-3 116

1-(α -Тетрагидрофурил)-метилгептанол-3 116

1-(α -Тетрагидрофурил)-3-метилпентанол 101

1-(α -Тетрагидрофурил)-3-метилпентанол-3 115

1-(α -Тетрагидрофурил)-2-метил-3-фенилпропанол-3 114

1-(α -Тетрагидрофурил)-пропанол-3

111, 194, 195, 199, 201, 202

адипинат 200, 201

фталат 201

фураат 202

1-(α -Тетрагидрофурфурил)-2-ацетамидоциклогексан 152

Тетрагидрофурфурил бромистый 205
Тетрагидрофурфурил хлористый 204, 205

Тетрагидрофурфуриламиноэтанол 145

Тетрагидрофурфуриловый спирт 12, 107, 111, 194—196, 198, 199, 200, 202, 203, 205, 222, 223, 230, 231

адипинат 199

азелаинат 200

ацетат 107, 198

Тетрагидрофурилфенилпропан 92, 102

1-(α -Тетрагидрофурил)-3-фенилпропанол-3 113

1-(α -Тетрагидрофурил)-3-хлорбутан 196

Тиобарбитуровая кислота 69

Тиомочевина 215

Тиофен 6, 16, 20, 21, 25, 188

Тиофурфузол 214

α -Толундин 161

Толуол 23

Тропанон 233

1, 4, 7 Трибромгистан 194

Триметилэтилен 15

1, 3, 5-Триметоксибензол 213

2, 3, 5-Трихлорфуран 7

Уксусная кислота 49, 52, 53, 57, 58, 59, 66, 154, 198, 199

этиловый эфир 49, 66, 146, 157, 163, 164

калиевая соль 195

натриевая соль 49, 108, 109

Укусный альдегид см. ацетальдегид

Укусный ангидрид 11, 49, 67, 107—109, 145—149, 195, 198, 199

Уротропин 217

Ускорители вулканизации каучука 223

Фаолит (хавег) 217

Фенилацетилхлорид 15

Фенилбуталиен 16

2-Фенил-3-карбоксив-6,7-дихлорбензофуран-5-оксиуксусная кислота, калиевая соль 226

1-Фенил-3-(α -фурил)-пропен-2-он-1 56

1-Фенил-3-(α -фурил)-пропин 37

2-Фенилэтилфуран 8

Фенол 211, 217, 218

Флороглюцин 43, 213

Формальдегид 154, 158, 212, 215, 218

Форманилид 136, 154

β -Формилакриловая кислота 22, 23

Ферон 214

Фталевая кислота 202

Фталевый ангидрид 195, 201, 202

Фумаровая кислота 192

Фумаронитрил 9

Фуразонал см. 1-(5-нитрофурфуриленамино)-1, 3, 4-триазол

Фуральдоксим — см 228

Фурамон см. фурфурилтриметиламмоний нодистый

Фуран-2-карбоновая кислота 5, 14

15, 17, 22, 23, 32, 71, 72, 79,

157, 158, 160, 161, 162, 163, 188,

191, 202, 223, 224, 228, 230

бутиловый эфир 163

гидразид 164

диметиламиноэтиловый эфир 225

изобутиловый эфир 163

изопропиловый эфир 163

метиловый 14, 82, 83, 162, 164

нитрил 228

пропиловый эфир 163

хлорангидрид 161, 202

этиловый эфир 13, 15, 17, 25, 158, 163, 164

Фуран 3, 5—12, 15, 17, 20, 22, 24, 25,

27, 29—31, 37, 39, 48, 73, 76, 81,

98, 99, 136, 157, 160, 161, 168,

188, 176, 208, 209, 227, 230

Фурановый цикл

действие окислителей 22

межатомные расстояния 24, 25

ориентирующее влияние заместителей 18, 19

реакции двойных связей 8

реакции замещения 14

реакции раскрытия цикла 19

спектры инфракрасные и комбинационного рассеивания 25

спектры ультрафиолетовые 25

- теплота гидрирования 13
 углы между связями 25
 электронный секстет 30
 Фуран-3-альдегид 48
 Фуран-2, 3-дикарбоновая кислота 157, 158
 Фуран-2, 4-дикарбоновая кислота 157, 158
 Фуран-2, 5-дикарбоновая кислота (дегидрослизевая) 158
 Фуран-3, 4 (или β , β')-дикарбоновая кислота 31, 135, 158
 Фурандин см. тетрагидрофуран
 Фуран-2-карбоновая-5-сульфокислота 31
 Фуран-3-карбоновая кислота 37, 75, 157, 158
 Фураспор см. 5-нитрофурфурилметиловый эфир
 Фурацилин см. 5-нитрофурфурол, семикарбазон
 α -(α -Фурил (дифурфурил)) 64
 β -(α -Фурил)акриловая кислота 7, 49, 67, 116, 210, 228
 аллиловый эфир 210
 амид 227
 изоамиловый эфир 226
 метилловый эфир 210
 натриевая соль 228
 нитрил 228
 этиловый эфир 49, 66, 210, 226
 β -(α -Фурил) акролеин 22, 50, 51, 54, 58, 60, 62, 69, 87, 89, 105, 112, 118, 123, 136, 227, 228
 γ -Фуриалканолы 87
 Фуриаллакиламины 136, 137
 3-Фуриаллаллиденроданин 68
 3-Фуриаллаллидентобарбитуровая кислота 69
 Фуриаллиловый спирт 118
 ацетат 119
 1-(α -Фурил)-аминоэтан 150
 Фуриламины (α и β) 132, 134
 диазотирование 134
 производные 134
 таутомерия 133
 1-(α -Фурил)-3-аминобутан 146, 147
 1-(α -Фурил)-5-аминогексан 137, 147, 148
 уксуснокислая соль 151
 N-2-Фурилацетамид 133, 134
 1-(α -Фурил)-3-ацетамилбутан 147, 150
 1-(α -Фурил)-5-ацетамидогексан 148, 151
 1-(α -Фурил)-бутадиен 210
 1-(α -Фурил)-бутанол-3 108, 109, 112, 113
 ацетат 109, 173, 174
 1-(α -Фурил)-бутанол-4 9
 1-(α -Фурил)-бутанон-3 85, 102, 103, 121, 127, 128, 169, 170, 180
 аддукт с малеиновым ангидридом 169
 α -Фурил-*n*-бутилкарбинол 123, 189
 α -Фурилвалериановая кислота 9
 1-(α -Фурил) гексадиен-1, 3-он-5 50, 59, 87, 105, 136, 147
 1-(α -Фурил) гексанон-5 105, 130
 3-(α -Фурил)-гексанон-5 130
 1-(α -Фурил)-гексен-3-он 226
 Фурил-*n*-гексилкарбинол 124
 1-(α -Фурил)-гептанол-3 110, 113, 185
 7-Фурилгептатриеналь 54
 1-(α -Фурил)-3, 5-диметилгексанол-3 116, 129, 130
 1-(α -Фурил)-3, 6-диметилгептанол-3 116, 128, 129
 1-(α -Фурил)-2, 2-диметилпропандиол 1, 3 65
 2, 5-Фурилдипропионовый альдегид 135
 Фурилизоамилкарбинол 124
 Фурилкарбинол 20
 1-(α -Фурил)-3-метилбутанол-3 112, 127, 130
 1-(α -Фурил)-3-метилбутен-1-ол-3 122
 3-(α -Фурил)-2-метилгексанон-5 131
 1-(α -Фурил)-5-метилгексанон-3 103, 129
 1-(α -Фурил)-3-метилгептанол-3 116, 129
 3-(α -Фурил)-5-метилгептанол-5 131,
 3-(α -Фурил)-5-метилгексанол-5 130
 1-(α -Фурил)-3-метилгексанол-3 116, 129
 1-(α -Фурил)-3-метилпентан 99, 101
 1-(α -Фурил)-3-метилпентанол-3 100, 101, 115, 127, 185
 1-(α -Фурил)-2-метил-3-фенилпропанол-3 111, 114
 ацетат 111
 2-(α -Фурил)-метилцихониновые кислоты 226
 Фурилнитроэтилен 69, 226
 2-Фурилоксуксусный альдегид 39
 5-(α -Фурил)-пентадиен-2, 4-аль 50, 53, 54, 59
 2-(α -Фурил) пентан 32
 1-(α -Фурил) пентанол-3 124
 1-(α -Фурил) пентанол-5 9
 1-(α -Фурил) пентанон-2 135
 1-(α -Фурил) пентанон-3 104, 170
 аддукт с малеиновым ангидридом 170
 1-(α -Фурил)-5-(α -пиррил)-пентадиен-1, 3-он-5 61
 1-(α -Фурил)-пропанон-2 133
 1-(α -Фурил)-пропанол-3 9, 107, 108, 111, 183
 ацетат 108, 173, 178
 β -(Фурил-2)-пропионовая кислота 8, 49, 116
 β -(Фурил-2)-пропионовый альдегид 124
 1-(α -Фурил)-тридекатрен-1, 3, 5-он-7 59
 Фурилтрициклогексанолон 62
 11-Фурилундекапентаеналь 54
 Фурилфенилкетон 14, 226
 1 (α Фурил) 3 фенилпропанол-3 110, 113
 1-(α -Фурил)-3-фенилпропанон-3 104, 171
 аддукт с малеиновым ангидридом 170
 Фурилхлорнитроэтилен 49
 Фурилэтилен 9
 Фурил-*n*-толуидин 161
 2-Фурилоксусная кислота 32
 сгетловый эфир 163
 Фурилхлорид см. фуран-2-карбоно-

вая кислота, хлорангидрид
 Фурфурамид, см. гидрофурамид
 Фуруин 48; 64
 бензоат 64
 Фурфураль-*p*-аминодиметиланилин 138
 Фурфуральдоксим 135
 Фурфуриламид 135, 143
α-Фурфуриламины (моно-, ди-, три) 155
 Фурфурил-*n*-аминофенол 143,
 1-(*α*-Фурфурил)-2-аминоциклогексан 148, 149
 Фурфуриламиноэтанол 144, 142
 1-(*α*-Фурфурил)-2-ацетамидоциклогексан 149, 152
 Фурфурилацетофенон 85
 Фурфурильбромид 136
 Фурфурильдиэтиламин 153, 154
 1-(*α*-Фурфурильденамино)-1, 3, 4-триазол 139, 140
 Фурфурильден-*n*-аминофенол 138, 144
 Фурфурильденаминоэтанол 137, 138, 144, 145
 2-Фурфурильденацетон 32, 51, 55, 58, 87, 102, 103, 109, 117, 123, 131, 135, 136, 226, 227
 Фурфурильденбисацетофенон 49
 Фурфурильденацетофенон 56, 57, 85, 102, 104, 110, 123, 135, 227
 Фурфурильденацетофуран 87
 Фурфурильденбензилденацетон 58
 Фурфурильден-бис-*α*-нафтол 213
 Фурфурильденбисциклогексанон 49
 Фурфурильденмалоновая кислота 49
 диэтиловый эфир 68, 157
 Фурфурильденментон 122
 Фурфурильденметилбутилкетон 110
 Фурфурильденметилизобутилкетон 66, 103
 Фурфурильденметилизогексилкетон 56
 Фурфурильденметилэтилкетон 135
 Фурфурильденпропаналь 53
 Фурфурильденпропиофенон 57, 102, 111
N-(2-Фурфурильден)-*o*-толуидин 226
 Фурфурильденфуральциклогексанон 49, 63
 Фурфурильденянтарная кислота 49
 Фурфурилмеркаптан 228
 Фурфурил-*n*-толиламин 154
 Фурфурилтриметиламмоний иодистый 225
α-Фурфурилфениламин 154
 Фурфуриловый спирт 10, 12, 17, 18, 23, 39, 48, 70, 85, 105, 106, 107, 155, 171, 216, 217, 221, 222
 ацетат 8, 9, 10, 106, 178, 222, 227
N-Фурфурилпиридин 136
 5-Фурфурилфурфуриловый спирт 216
 Фурфуриловый эфир 216
 Фурфурин 5, 223
 Фурфуриол 5—7, 9—11, 14, 17, 22, 25, 26, 32, 37—40, 41, 43, 49, 50, 51,

53, 54—56, 57, 62—64, 65—68, 70, 71, 74, 77, 79, 85, 105—107, 110, 123, 124, 136—139, 153, 157—159, 190, 191, 206, 207, 208, 217, 218, 221, 222, 224, 226, 230, 233
 аналитическое определение 45, 46
 гидрирование 88, 229, 230
 декарбонилирование 230
 как селективный растворитель 221, 222
 экстрактивная дистилляция · углеводородов 222
 производство фурфуриола 39
 диацетат 10, 42, 43, 44, 77, 171
 оксим 143
 семикарбазон 227

Хлорбензол 23

1-Хлор-4,5-диацетооксигептан 195
 1-Хлор-4, 5-диацетооксинаон 195
 5-Хлорметилфуран-2-карбоновая кислота
 бутиловый эфир 84
 изобутиловый эфир 84
 изопропиловый эфир 84
 метиловый эфир 83
 пропиловый эфир 84
 этиловый эфир 84
 2-Хлормеркурифуран 75, 76, 84, 224
 Хлорнитрометан 49
 2-Хлорфуран 17
 5-Хлорфурфуриол 136
N-*β*-Хлорэтил-*N*-бензилфурфуриламид 225

α-Цианофуран 135

Циклогексан 59, 63
 Циклогексанон 49, 59—63
 Циклогексен 15
 Циклопентен 13
 Циклопентандиен 16, 24
 Циклопентанон 59—61, 233

Энант 233

2, 6-Эндоксогексагидрофталевый ангидрид 168, 169
 3, 6-Эндоксо-1, 2, 3, 6-тетрагидрофталевый ангидрид 168
 3-метил-3,6-169
 Этилат алюминия 106, 118, 119,
 Этилат натрия 51, 57
 Этил бромистый 124, 195, 198, 131
 2-Этилбутилфурилакрилат 226
α-Этилтетрагидрофуран 195
 Этил-(*α*-тетрагидрофурил)-карбинол 195
 2-Этилфуран 8, 17
 Этилфурилакрилат 226
 Этил-2-фурилкарбамат 134
 Этилфурилкарбинол 122
 Этоксиптилфурилакрилат 226

Янтарнокислый натрий 49

Янтарный ангидрид 49
 Янтарный альдегид 6, 19, 207, 208

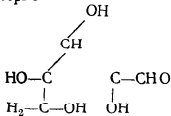
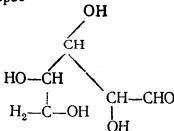
* *

Редактор Жук А. А.
Технический редактор Алексеев П. З.

Сдано в производство 13.VI 1959 г.
НГ02635. Подписано к печати 25. IV 1960 г. Бумага
70×108¹/₁₆. Печ. л. 15¹/₄. Учетно-под. 20,6
Бум. лист. 7³/₈. Тираж 6000 экз. Цена 11 р. 30 к. Зак. 781.
Издательство Саратовского университета.
Саратов, Астраханская, 83.

Отпечатано в Полиграфкомбинате
Саратовского совнархоза,
г. Саратов, ул. Чернышевского, 59.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
1	2	3	4
10 15 24 39	23 снизу 2 снизу 24 сверху верхняя формула	—бромтетрагидропиранов ангендрита некоторые 	α-бромтетрагидропиранов ангидрида некоторое 
61	3 снизу (заголо- вок)	1—(α-фурил)—5—(α-пирилл) —пентадиен—1.3—ОН—5	1—(α-фурил)—5—(α-пиррил)— пентадиен—1.3—ОН—5
65 69	8 сверху 14 сверху	М. В. 170, 3 — фуриллалилдентииобарби- туровая к-та конц. H ₂ SO ₄	М. в. 170,2 3 — фуриллалилдентииобарбитуро- вая к-та конц. H ₂ SO ₄
77 89	21 снизу схема 2 (заголо- вок)	β—(α-формула) — акролеина	β—(α-фурил) — акролеина
105 109	10 снизу 1 снизу	утанона d ₂₄ ²⁰ 1,031	бутанона d ₄ ²⁰ 1,031
112 184	2 снизу 1 снизу	n _D ²⁵ 1,4541 9,0 г	n _D ²⁵ 1,4541 18,3 г
220 225	97 ссылка 11 снизу	97. Амер. пат. 17—19,440 (1934) иного типа	97. Beilst, XVIII доп., 440 (1934) и иного типа
238	предм. указ.	2—метоксн—7—метил—7—ме- тил—7—этил—186	2—метоксн—7—метил—7—этил—186
239	предм. указ.	Метилфуриллалиловый спирт, фурилуретан,	Метилфуриллалиловый спирт, феа- луретан.